

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CINÉTIQUE CHIMIE)

par

MAROUAN HOUALLA

Licencié ès Sciences

ETUDE DES HYDROXYDES ET OXYDES MIXTES DE NICKEL ET DE ZINC
ASCENDANTS DE CATALYSEURS D'HYDROGÈNATION

Soutenue le 18 Juillet 1972, devant la Commission d'Examen.

S.J. TEICHNER

Président

B. CLAUDEL

M. PRETTRE

Y. TRAMBOUZE

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0031

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CINÉTIQUE CHIMIE)

par

MAROUAN HOUALLA

Licencié ès Sciences

ETUDE DES HYDROXYDES ET OXYDES MIXTES DE NICKEL ET DE ZINC
ASCENDANTS DE CATALYSEURS D'HYDROGÈNATION

Soutenue le 18 Juillet 1972, devant la Commission d'Examen.

S.J. TEICHNER

Président

B. CLAUDEL

M. PRETTE

Y. TRAMBOUZE

} Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère,

A mes frères et soeurs

A Monsieur le Professeur M. Prettre,

Correspondant de l'Académie des Sciences,

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse,

En hommage respectueux et reconnaissant

A Monsieur Y. TRAMBOUZE,

Directeur de Recherche

au

Centre National de la Recherche Scientifique,

En témoignage de mon respect et de ma profonde gratitude

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire.

Nous sommes heureux d'exprimer nos sincères remerciements à Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé notre étude et pris une part importante dans son orientation.

Monsieur P. TURLIER, Maître de Recherche au C.N.R.S., nous a fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances. Sa souriante disponibilité nous a permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre vive gratitude et notre sincère reconnaissance.

Monsieur V. PERRICHON, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a joué un rôle essentiel dans notre formation de chercheur. Nous sommes particulièrement heureux de pouvoir le remercier pour l'aide efficace qu'il nous a ainsi apportée.

Nous remercions Messieurs R. FRETTY, J.C. VOLTA, R. DUTARTRE et J. VIALLE pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation de nombreuses expériences et pour leur aimable esprit de collaboration.

Nous sommes heureux d'exprimer notre plus vive reconnaissance à Messieurs les Professeurs M. PRETTRE, S.J. TEICHNER et B. CLAUDEL ainsi qu'à Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur R. GEORGES, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de BORDEAUX, qui a bien voulu juger et critiquer ce travail.

Les études que nous présentons ici ont pu être menées à bien grâce à l'appui matériel du Conseil National de la Recherche Scientifique du LIBAN.

Que Mademoiselle M.C. LAMBELIN, qui s'est acquittée avec soin et patience de la réalisation de ce mémoire, soit tout spécialement remerciée.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION.....	1
 <u>CHAPITRE I : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
A. PREPARATION ET DOSAGE DES ECHANTILLONS.....	3
B. DETECTION, IDENTIFICATION ET SEPARATION DES PHASES.	3
C. TEXTURE DES ECHANTILLONS.....	4
1°) Aires spécifiques.....	4
2°) Microscopie électronique.....	4
D. TECHNIQUES MAGNETIQUES.....	5
1°) Mesures d'aimantation.....	5
2°) Analyse thermomagnétique.....	6
E. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET THERMOGRAVIMETRIQUE.....	7
 <u>CHAPITRE II : TEXTURE ET STRUCTURE DES SOLIDES</u>	
A. INTRODUCTION.....	9
B. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.....	9
C. AIRES SPECIFIQUES.....	11
D. ASPECT MICROSCOPIQUE DES SOLIDES.....	11
E. CONCLUSION.....	13
 <u>CHAPITRE III : PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	
A. INTRODUCTION.....	15
B. MESURE DE L'AIMANTATION.....	15
C. ANALYSE THERMOMAGNETIQUE.....	17
D. DISCUSSION.....	18
E. CONCLUSION.....	23

	Page
<u>CHAPITRE IV : ETUDE DE LA FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE NiO-ZnO</u>	
A. ETUDE DE STABILITE THERMIQUE DES HYDROXYDES MIXTES..	25
1°) Introduction.....	25
2°) Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique couplés.....	25
a) Observations expérimentales.....	25
b) Discussion.....	26
3°) Etude radiocristallographique des oxydes formés.	28
4°) Analyse thermogravimétrique.....	28
5°) Conclusion.....	29
B. ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE NiO-ZnO.....	29
1°) Introduction.....	29
2°) Mode d'obtention des oxydes NiO-ZnO.....	30
3°) Etude des oxydes NiO-ZnO.....	30
a) Analyse radiocristallographique.....	30
b) Propriétés magnétiques.....	31
CONCLUSIONS GENERALES.....	33
BIBLIOGRAPHIE.....	35

INTRODUCTION

Les catalyseurs au nickel déposé sur oxyde de zinc ont été étudiés par RUBINSTEIN et Coll. pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane (1).

L'un des modes de préparation de ces catalyseurs les plus utilisés est la réduction des oxydes mixtes nickel-zinc. Comme pour toutes les masses de contact, les propriétés catalytiques du produit final sont largement dépendantes des propriétés des ascendants, elles-mêmes fonction du mode de préparation. RUBINSTEIN et Coll. (2) ont fait remarquer qu'une interaction mutuelle, pendant le processus de coprécipitation des hydroxydes, anticipe la formation de la solution solide NiO-ZnO. Parmi les formes éventuelles d'interaction il convient de considérer la miscibilité des hydroxydes. Elle a été mise en évidence par NATTA et PASSERINI (3). Ces auteurs ont examiné par radiocristallographie une solution solide comprenant 65 % d'hydroxyde Ni(OH)_2 et 35 % de Zn(OH)_2 . Ils ont observé une déformation du diagramme de l'hydroxyde Ni(OH)_2 . Les valeurs trouvées pour les différents paramètres de la maille hexagonale sont $a = 3,04$ et $c = 4,62$ au lieu de $a = 3,08$ et $c = 4,605$ pour l'hydroxyde pur.

Aucune raie caractéristique d'une surstructure ou d'un composé mixte n'a été relevée par ces auteurs.

Dans les travaux qu'il a consacrés à l'étude de la structure des différentes formes d'hydroxydes mixtes, FEITKNECHT (4-7) distingue deux formes cristallisées.

- La forme β est obtenue dans le cas des hydroxydes à faible teneur en zinc et sa structure correspond à celle de $\beta \text{Ni(OH)}_2$ pur.

Environ 15 % du nickel peut être remplacé par le zinc, ce qui entraîne une légère dilatation du paramètre a du réseau.

- La forme α est relative aux solides de teneur en zinc intermédiaire. Sa structure dérive de la forme β . Toutefois, dans les couches métalliques, une partie des ions Ni^{2+} est remplacée par du zinc Zn^{2+} . Le paramètre a est contracté de $0,05 \text{ \AA}$ par rapport à l'hydroxyde pur. Le paramètre c est de $8,2 \text{ \AA}$ au lieu de $4,6$ dans le cas de la forme β . De plus, des

couches d'un "matériau désordonné" se trouvent en positions interstitielles (4).

Dans les hydroxydes doubles encore plus riches en zinc, la distance entre les couches devient variable et le solide est amorphe.

Des recherches ultérieures (8) soulignent l'influence des interactions entre les hydroxydes nickel-zinc sur leur stabilité thermique. Cependant aucune précision n'est apportée sur la structure des solides de départ.

Des travaux récents reprennent l'étude de la forme α de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à cause de son importance dans les réactions électrochimiques. Ses propriétés métamagnétiques décrites par FIGLARZ (9) la différencient nettement de l'hydroxyde β dont elle dérive. La structure de cette forme α appelée encore turbostratique (10-11), peut être décrite de la même façon que celle de l'hydroxyde mixte nickel-zinc. Cependant ce sont des molécules d'eau interstitielles qui constituent le "matériau intermédiaire". La cohésion des empilements de feuillets désorientés dans l'hydroxyde turbostratique est assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau intercalaires et les hydroxyles des feuillets. La formule de l'hydroxyde α $\text{Ni}(\text{OH})_2$ correspond à $3 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Celle de l'hydroxyde mixte de nickel et de zinc à $3(\text{Ni-Zn})(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12).

Notre travail est relatif à l'étude texturale et structurale des systèmes d'hydroxydes de nickel et de zinc coprécipités à partir de leurs complexes amminés mélangés en proportions convenables (Chapitre II). Les propriétés magnétiques des différentes formes d'hydroxydes seront précisées dans le chapitre III. Le chapitre IV est consacré à l'étude de la stabilité thermique de ces hydroxydes. De plus, nous décrivons un mode d'obtention des solutions solides de grande surface et à basse température de l'oxyde ZnO dans l'oxyde NiO .

CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

A. PREPARATION ET DOSAGE DES ECHANTILLONS.

Les hydroxydes de départ sont préparés selon la méthode mise au point à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (13) à partir des complexes amminés de nickel et de zinc mélangés en proportions convenables. Le système d'hydroxydes $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Zn}(\text{OH})_2$ est obtenu par déplacement des complexes à l'aide de l'acétone. La constante de stabilité de l'hydroxyde est en effet supérieure à celle du complexe dans un milieu non aqueux. Le précipité obtenu est lavé par décantation et séché à l'étuve à 60°C.

La composition des échantillons est déterminée après solubilisation dans l'acide sulfurique. On dose d'abord la totalité des cations $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ à l'E.D.T.A. en milieu ammoniacal (pH = 10) en présence de murexide. Les ions nickel et zinc sont masqués par le cyanure de potassium ; le zinc est démasqué sélectivement par addition de formol et dosé en milieu ammoniacal (pH = 10) en présence de noir ériochrome T.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après où x désigne le pourcentage atomique de nickel.

N° des préparations	1	2	3	4	5	6	7	8
x	0	13,4	24,5	30,5	43,2	68,2	83,6	100

Tableau I

B. DETECTION, IDENTIFICATION ET SEPARATION DES PHASES.

L'identification des phases et la détermination de la structure des solides ont été effectuées par diffraction des rayons X selon la méthode Debye-Scherrer en employant une anticathode en cuivre. Les distances inter-

réticulaires sont déduites de mesures linéaires sur films réalisées avec une règle à coïncidence.

Des essais de dissolution sélective de l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par la soude 2,5 N ont été effectués sur le solide 7. En effet, l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est basique alors que l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est amphotère. Le traitement du solide par la soude à froid a été préféré au traitement à chaud. Ce dernier, s'il a l'avantage d'augmenter la vitesse de dissolution de l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$, présente l'inconvénient d'entraîner des modifications irréversibles de la phase riche en nickel. L'utilisation de la soude fortement concentrée a été exclue pour les mêmes raisons.

Nous avons vérifié qu'une prise d'essai de 50 mg d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ traitée par 50 ml de soude 2,5 N exempte de carbonate avec agitation périodique de la solution se dissout complètement au bout de 30 mn. Un traitement identique est effectué sur l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La recherche des ions Ni^{2+} dans la solution finale par le test du diméthylglyoxime donne un résultat négatif. La limite de sensibilité du test est de 3 ppm d'ions Ni^{2+} .

C. TEXTURE DES ECHANTILLONS.

1°) AIRES SPECIFIQUES.

Les aires spécifiques des échantillons sont déterminées volumétriquement par la méthode B.E.T. L'adsorbat utilisé est l'azote à sa température d'ébullition.

Des mesures d'adsorption par gravimétrie sont effectuées à l'aide d'une microbalance SARTORIUS 4102, l'argon étant utilisé comme adsorbat. La symétrie du système limite à quelques microgrammes la correction due à la poussée d'ARCHIMEDE. Les surfaces sont également obtenues par la méthode B.E.T.

2°) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

Les clichés de microscopie électronique ont été obtenus à l'aide d'un microscope JEOL JEM 100 B de pouvoir de résolution voisin de $3 \text{ \AA}$ en vision directe.

Pour assurer une bonne dispersion de l'échantillon, la prise d'essai dispersée dans l'alcool éthylique est traitée aux ultra-sons. On dépose deux ou trois gouttes sur une grille recouverte d'un film support de collodion renforcé au carbone.

D. TECHNIQUES MAGNETIQUES.

1°) MESURES D'AIMANTATION.

L'aimantation est mesurée par la méthode d'extraction axiale préconisée par PAUTHENET (14).

Le principe de la mesure consiste à extraire de l'électro-aimant l'échantillon initialement soumis à un champ magnétique constant. La variation de flux dans la bobine de mesure y induit une quantité d'électricité proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Cette quantité d'électricité est mesurée par un galvanomètre balistique, après amplification éventuelle du signal à l'aide d'un amplispot.

Les solides sont tassés dans le porte-échantillon de façon à éviter tout mouvement des grains sous l'effet du champ.

Un électro-aimant dont le champ maximal est de 21 KOe a été utilisé pour les premières mesures. Cependant la saturation difficile de nos solides à basse température nous a amenés à avoir recours à un solénoïde supraconducteur capable de créer des champs magnétiques plus intenses (15).

Le solénoïde permet d'obtenir un champ maximal de 50 KOe, homogène sur 10 mm à mieux de 0,25 % près, dans un diamètre utile de 30 mm. L'alimentation en courant continu de 0 à 250 A est stabilisée à 0,1 % près. Un interrupteur thermique transforme le solénoïde en aimant permanent, la dérive du champ est dans ce cas de l'ordre de 0,1 % à l'heure.

Le cryostat est composé de deux vases Dewar métalliques concentriques de grande capacité. Un système de transfert automatique d'hélium assure un niveau suffisant du bain cryogénique.

L'extrémité inférieure de la tige d'extraction est un barreau de plexiglas sur lequel se visse le porte-échantillon dont la contribution est négligeable pour des solides ferromagnétiques. Celle-ci peut être annulée en interposant à des distances correspondant à la distance d'extraction, deux nacelles vides, purgées à l'hélium et obturées à l'araldite.

L'échantillon se déplace sur une distance de 42 mm dans l'axe de la bobine d'induction formée par deux enroulements opposés branchés en série. L'homogénéité du champ sur cette distance étant de 2 %, elle est acceptable pour les échantillons isolants mais interdirait l'étude de barreaux conducteurs massifs à cause des courants de FOUCAULT. Chaque enroulement est constitué par deux demi-bobines de 14 mm de long séparées par un espace de 4 mm, de sorte que sa carte de champ comprenne une longueur homogène de 5 à 10 mm

(figure 1). Ce système est fixé solidement sur la carcasse du bobinage supra-conducteur, de façon à éviter tout déplacement relatif des deux solénoïdes.

La bobine d'induction plongeant dans le bain d'hélium, sa température est parfaitement stable. De plus, sa résistance est réduite à 310Ω à $4,2^\circ\text{K}$. Cette faible valeur permet d'obtenir une grande sensibilité du circuit balistique. Le seul inconvénient est de devoir tenir compte de la magnétorésistance du cuivre (16). Il suffit en fait d'étalonner le circuit en flux pour chaque valeur du champ magnétique à l'aide d'une inductance mutuelle et d'un circuit auxiliaire dont on mesure exactement l'intensité.

L'étalonnage des aimantations a été obtenu à l'aide d'un échantillon de nickel réduit. La mesure de l'aimantation d'un solide paramagnétique comme le sel de MOHR permet de plus un contrôle du champ magnétique.

La précision obtenue sur les mesures d'aimantation est de l'ordre de 1 %. La sensibilité est grande à condition d'utiliser l'interrupteur thermique.

2°) ANALYSE THERMOMAGNETIQUE.

Les courbes d'analyse thermomagnétique ont été réalisées à l'aide d'une balance de FARADAY. La mesure de susceptibilité revient à une mesure de force moyennant un étalonnage convenable à l'aide d'un solide paramagnétique de susceptibilité bien connue, sel de MOHR ou pyrophosphate de manganèse.

Le repérage de température est assuré par l'utilisation simultanée de deux sondes. L'une est une résistance de carbone dont la variation avec l'inverse de la température est exponentielle à $4,2^\circ\text{K}$ et qui reste facilement utilisable jusque vers 30°K ; l'autre est une résistance de platine dont les variations sont appréciables au-dessus de 20°K . Les sondes sont alimentées avec une source de courant d'intensité constante et égale à $20 \mu\text{A}$. L'apport de calories par effet Joule y est donc très réduit. Elles sont montées sur une nacelle cylindrique qui renferme l'échantillon. L'utilisation du cuivre électrolytique comme matériau de la nacelle a été exclue. En effet, étant donné son excellente conductivité électrique en-dessous de 40°K , il apparaît à basse température des courants de FOUCAULT perturbateurs dus aux fluctuations de l'alimentation stabilisée. Ce phénomène a été éliminé par l'utilisation d'une nacelle en laiton premier titre.

L'étalonnage des sondes est réalisé en utilisant la susceptibilité d'un solide paramagnétique à constante de Weiss pratiquement nulle, par

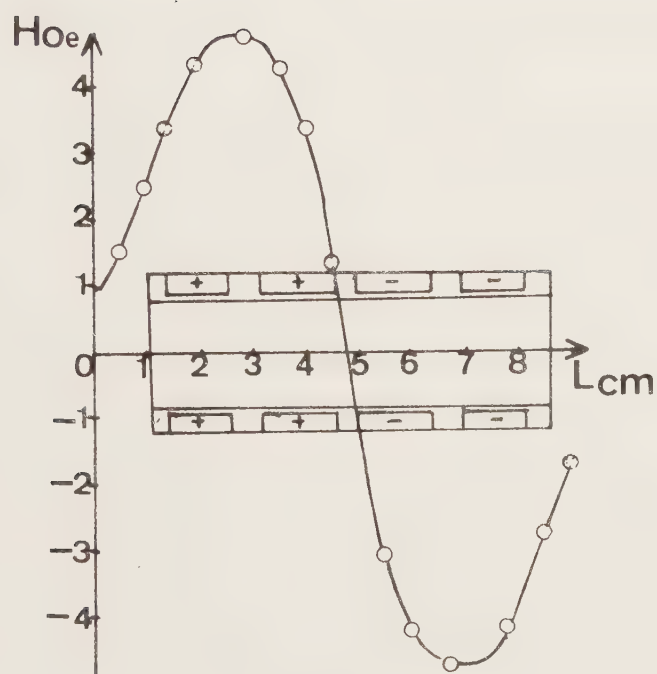


Figure 1 - Carte du champ de la bobine d'extraction et coupe de la bobine.

exemple l'alun de chrome, comme grandeur thermométrique. La température d'ébullition de l'hélium liquide étant connue, le rapport des forces mesurées à 4,2°K et à une température quelconque est égal au rapport inverse des températures absolues.

Le champ magnétique fourni par l'électro-aimant peut varier de 1 000 à 7 000 Oe. Des mesures sous faibles champs (20 à 700 Oe) ont été réalisées en alimentant l'électro-aimant par une batterie d'accumulateurs de 12 V.

E. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'appareillage que nous avons monté permet l'emploi simultané de l'analyse thermodifférentielle (A.T.D.) et de l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.). L'utilisation conjointe de ces deux techniques est préférable à l'information fragmentaire fournie par chacune d'elles. L'appareil est essentiellement constitué par une balance B_{60} munie d'un enregistreur galvanométrique et d'un commutateur de voies.

La suspension est composée de quatre minces tubes en quartz où passent le thermocouple de mesure et le thermocouple différentiel (chromel-alumel). A l'extrémité inférieure est accrochée une nacelle spéciale servant de bloc d'analyse et comprenant trois cavités cylindriques disposées symétriquement. Les sorties de thermocouples sont connectées à des passages étanches par l'intermédiaire de fils de suspension de galvanomètre, de torsion négligeable, n'influant pas sur l'équilibre de la balance.

L'échantillon témoin est de la magnésie calcinée. Nous opérons sous atmosphère d'azote. La vitesse de montée linéaire de température est de 5°/mn.

Des essais complémentaires d'A.T.G. ont été effectués à l'aide d'une microbalance SARTORIUS 4102. La montée linéaire de température est alors de 2°/mn.

CHAPITRE II

TEXTURE ET STRUCTURE DES SOLIDES

A. INTRODUCTION.

Par coprécipitation des hydroxydes de nickel et de zinc selon la méthode de BARDET (13), huit solides de composition déterminée par dosage chimique sont obtenus. L'étude radiocristallographique nous renseigne sur le nombre de phases présentes et leur état de cristallisation. Elle permet notamment de savoir si la méthode de préparation utilisée donne lieu à une combinaison entre les hydroxydes (solution solide, composé mixte) ou s'il s'agit d'un simple mélange mécanique des solides de départ. Les mesures de surface et l'étude microscopique des échantillons nous informent sur l'état de division des solides et leur aspect morphologique.

B. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II ci-après.

Les solides 1 et 2 donnent uniquement le diagramme de l'oxyde ZnO ; les distances interréticulaires calculées dans le cas du solide 2 sont conformes aux données des fiches A.S.T.M. La substitution des ions Ni^{2+} aux ions Zn^{2+} dans le réseau de l'oxyde ZnO est donc exclue.

Les diagrammes de diffraction X des solides 3, 4, 5 montrent la présence de deux phases. L'une correspond à l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ de maille orthorhombique décrite par AIGUEPERSE (18). Les valeurs des différents paramètres sont :

$$a = 8,54 \text{ \AA}$$

$$b = 5,17 \text{ \AA}$$

$$c = 4,93 \text{ \AA}$$

Les raies ponctuées observées prouvent que la phase en question est bien cristallisée. L'autre phase détectée est l'hydroxyde mixte nickel-zinc décrit par FEITKNECHT (4). Les distances interréticulaires calculées à partir de ses données sont reportées tableau II, 1ère colonne.

Hydroxyde mixte (4)	h.k.l.	I/I ₀	Echantillon N°							
			1	2	3	4	5	6	7	8
d_A					d_A	d_A	d_A	d_A		
8,18	001	80			7,6	7,93	8,36	7,9		
4,15	002	40			2,69	2,65	2,67	2,68		
2,67	100	100			1,53	1,54	1,54	1,54		
1,53	110	100		diagramme de ZnO	+	+	+	1,33	diagramme de β Ni(OH) ₂	diagramme de β Ni(OH) ₂
1,33	200	20			raies fortes de l'hydroxyde Zn(OH) ₂			1,01		
1,009	210	10								
0,89	300	10								

Tableau II

On retrouve, seule, cette phase dans le solide 6 avec les paramètres suivants $a = 3,08 \text{ \AA}$, $c = 7,9 \text{ \AA}$, voisins de ceux donnés par FEITKNECHT (4) $a = 3,08 \text{ \AA}$, $c = 8,18 \text{ \AA}$.

D'autres renseignements sur la constitution des solides sont donnés par les diagrammes X des échantillons 3, 4, 5, 6. En effet, les raies h, k, 0 et h, 0, 0 de l'hydroxyde mixte forment des bandes ; les raies h, k, l sont absentes.

Ces caractéristiques sont celles d'un solide possédant une structure en couches partiellement désordonnées. Les feuillets disposés perpendiculairement à l'axe c sont régulièrement espacés, mais ils subissent des translations de module et sens quelconques parallèles à leur plan (19).

Notons finalement que seules les raies de l'hydroxyde $\beta \text{ Ni(OH)}_2$ apparaissent dans les diagrammes des solides 7 et 8.

C. AIRES SPECIFIQUES.

Les valeurs des aires spécifiques des solides déterminées par volumétrie sont réparties dans le tableau III.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8
S m ² /g	4,5	59,3	52,2	42	56,7	131	133	135

Tableau III

La figure 2 traduit l'évolution de la surface avec la composition du solide.

La courbe indique une dispersion importante du solide 2. Les solides 4 et 5 présentant des diagrammes X ponctués pour l'hydroxyde Zn(OH)_2 et des raies relativement nettes pour l'hydroxyde mixte nickel-zinc, correspondent bien à un minimum de la courbe.

D. ASPECT MICROSCOPIQUE DES SOLIDES.

1°) HYDROXYDES PURS.

a) Zn(OH)_2 .

L'hydroxyde se présente sous forme de larges feuillets mal dispersés (Figure 3, photo a). Leur largeur moyenne est comprise entre 500 et

700 Å, leur longueur est de 1 000 à 1 500 Å. Une autre forme nettement différente est aussi rencontrée (Figure 3, Photo b). Elle est mieux dispersée que la première. Elle consiste en des plaquettes à peu près circulaires de diamètre moyen de 300 Å. Elle est probablement attribuable à l'oxyde de zinc détecté par rayon X.

b) Ni(OH)₂.

Les photos c et d de la figure 3 font apparaître l'aspect feuilleté de l'hydroxyde qui est bien dispersé. La forme fréquemment rencontrée consiste en plaquettes polygonales relativement minces. Le diamètre peut être évalué à 100 - 150 Å. Cependant des feuillets plus larges de diamètre variant entre 400 et 500 Å sont également visibles mais ils sont moins nombreux.

2°) SOLIDE 6.

La photo e de la figure 4 montre des feuillets de faible épaisseur mal dispersés à côté de quelques particules individualisées de diamètre compris entre 150 et 300 Å. Les tâches sombres apparaissant sous forme de bâtonnets sont attribuables à des feuillets minces repliés sous forme plus ou moins tubulaire.

3°) SOLIDE 7.

L'aspect de ce solide ressemble essentiellement à l'hydroxyde de nickel pur. Il se présente sous forme de petites plaquettes polygonales (photos f et g de la figure 4). Le diamètre moyen varie entre 150 et 300 Å.

L'homogénéité du solide a été testée par traitement à la soude comme il est indiqué chapitre I. La composition du résidu insoluble est comparée ci-dessous avec celle du solide 7. Rappelons que x désigne le pourcentage atomique de nickel $x/100 = \text{Ni}/\text{Ni} + \text{Zn}$.

N° du solide	Ni	Zn	x
7	49,6	10,8	83,6
7 extrait	51,8	8,25	87,7

Tableau IV

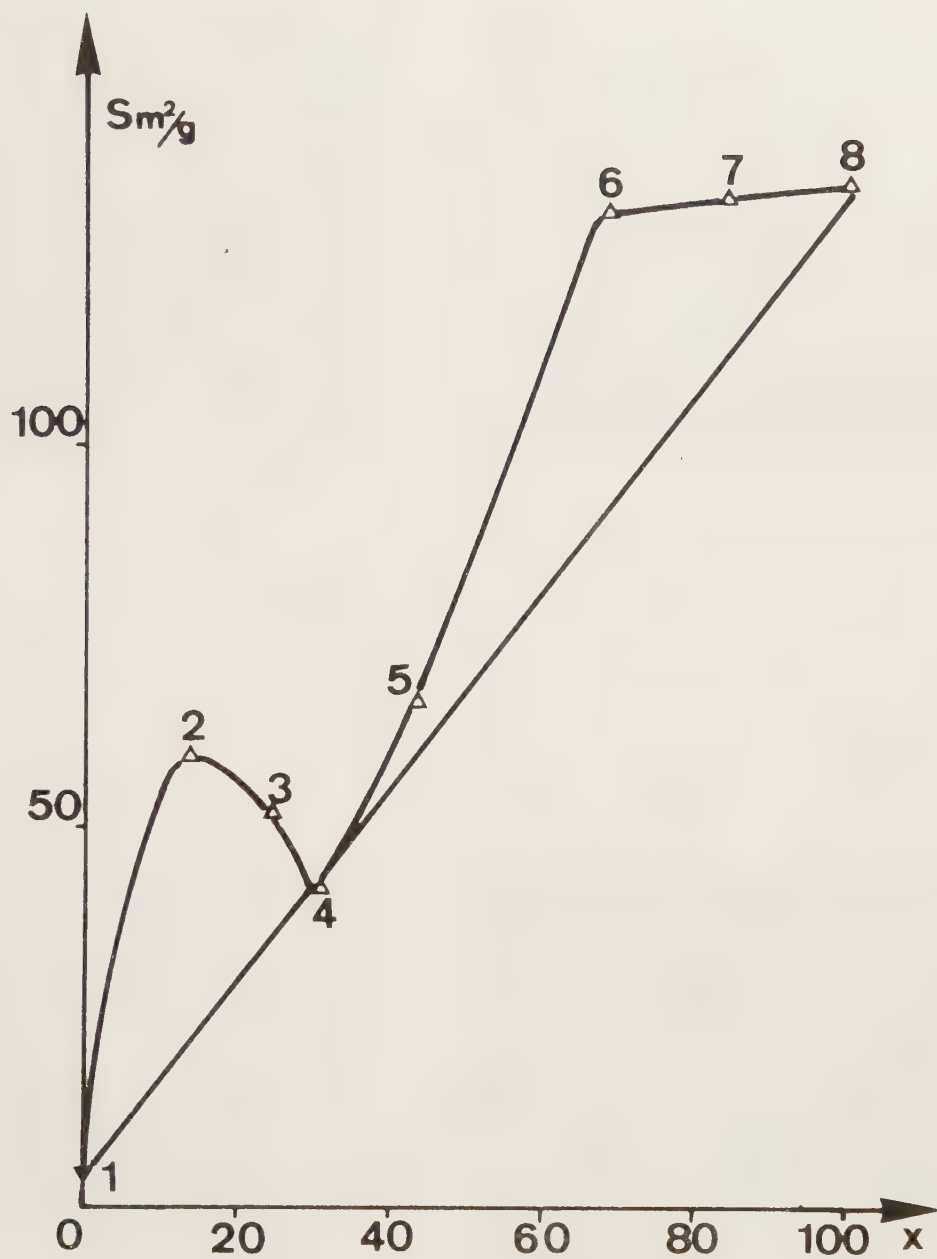


Figure 2 - Variation de l'aire spécifique des solides.

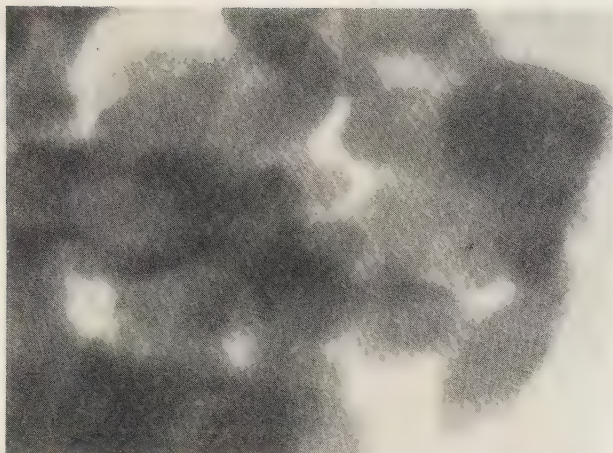


Photo a

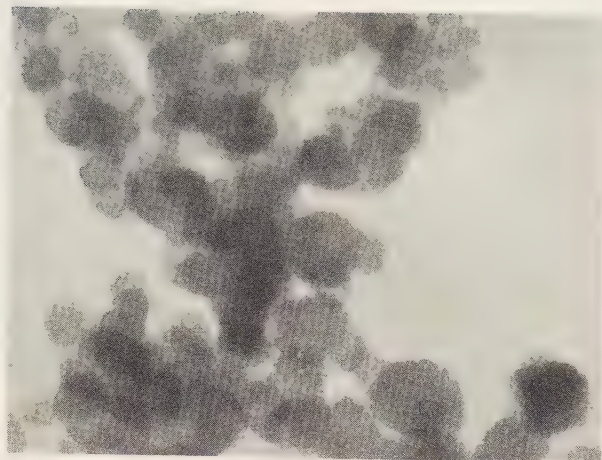


Photo b

Aspect microscopique du solide 1

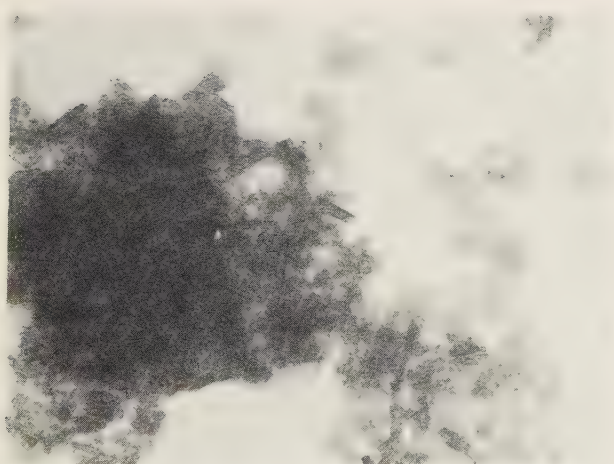


Photo c

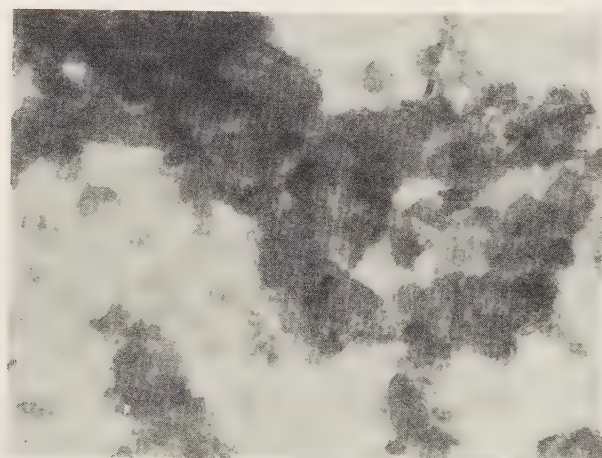


Photo d

Aspect microscopique du solide 8



Figure 3

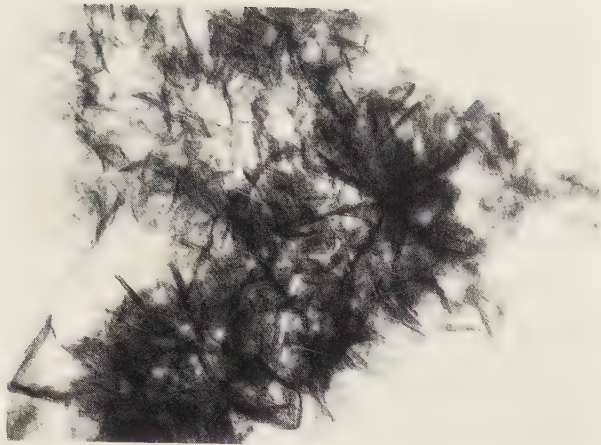


Photo e

Aspect microscopique du solide 6

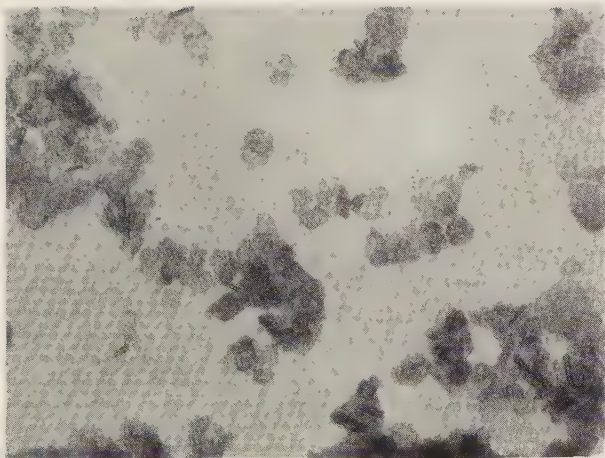


Photo f

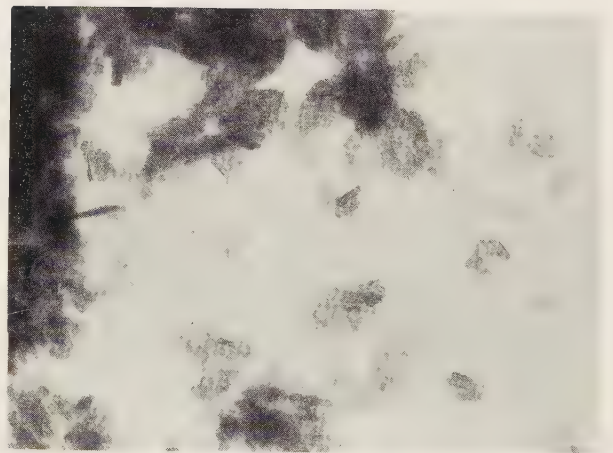


Photo g

Aspect microscopique du solide 7



Figure 4

Ces résultats montrent la présence d'hydroxyde de zinc libre dans une proportion correspondant au quart de la teneur totale du solide en zinc. Notons que cette méthode, si elle nous renseigne sur la présence de l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ excédentaire, n'apporte par contre aucune information sur la présence éventuelle d'un hydroxyde mixte de structure α et dont le zinc en solution solide ne serait pas extractible par la soude.

Le recours à la diffraction des rayons X est donc indispensable pour démontrer d'une façon claire la substitution des ions zinc au ions nickel au sein des feuillettes de l'hydroxyde $\beta \text{Ni}(\text{OH})_2$.

En fait, malgré la faible cristallinité des échantillons qui atténue la précision des mesures, le digramme X obtenu avec une chambre de 480 mm, indique une différence significative entre les structures relatives aux solides 7 et 8. La variation de paramètre observée est comparée avec celle déterminée à partir de la loi de Végard en admettant que le zinc non extrait est en solution solide par substitution aux ions Ni^{2+} dans le réseau de l'hydroxyde de $\beta \text{Ni}(\text{OH})_2$. La loi de Végard nous permet d'écrire : $\Delta a = 2 \Delta r \times t = 0,1 \times t$.

Δr est la différence entre les rayons ioniques des ions Ni^{2+} (0,69 Å) et Zn^{2+} (0,74 Å) ; t est le taux d'incorporation du zinc.

	Δa_0 Å
Valeur théorique	0,0123
Valeur expérimentale	0,014

Tableau V

L'accord est satisfaisant.

E. CONCLUSION.

Deux types d'hydroxydes mixtes cristallisés sont mis en évidence par l'étude structurales des solides. L'un de structure α est présent dans les solides 3, 4, 5, 6 ; l'autre correspondant aux solides 7 et 8 possède la structure β de l'hydroxyde pur $\beta \text{Ni}(\text{OH})_2$.

La structure du solide 2 n'est pas confirmée et on peut se demander si la phase riche en nickel est effectivement amorphe ou si elle n'est

pas décelable par radiocristallographie à cause de sa faible concentration.

Les mesures de surface montrent une dispersion importante des solides 2 et 3.

Les clichés de microscopie sont en faveur d'une structure monophasée du solide 6.

L'aspect microscopique du solide 7 montre la prédominance d'une structure feuilletée présentant une nette parenté avec celle de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'existence d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sous forme libre a été observée par extraction à la soude.

Les dimensions approximatives des feuillets ont été estimées à partir des clichés des solides 1, 6, 7 et 8.

Ou peut, conformément aux conceptions de FEITKNECHT (4), distinguer selon la composition du solide, trois formes d'hydroxydes mixtes. Pour les faibles teneurs en zinc, il y a formation de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de structure voisine de celle du solide pur 8 et qui en dérive par substitution des ions zinc aux ions nickel. Pour des concentrations intermédiaires, il y a formation de l'hydroxyde mixte de structure α . Pour les fortes teneurs en zinc, l'écartement entre les différentes couches devient variable et le mixte obtenu est amorphe.

CHAPITRE III

PROPRIETES MAGNETIQUES

A. INTRODUCTION.

Les propriétés magnétiques de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été étudiées par MIYAMOTO (20), TAKADA et coll. (21). Ce composé possède une structure hexagonale constituée par des couches d'ions métalliques séparées par des couches de groupements OH. De plus, il présente les propriétés caractéristiques des substances feuilletées métamagnétiques. Les atomes de métal d'une même couche sont soumis à un fort couplage ferromagnétique. Entre couches successives, les couplages sont antiferromagnétiques et suffisamment faibles pour qu'en-dessous de la température de Néel l'application d'un champ magnétique supérieur à 35 KOe permette le passage au ferromagnétisme.

L'étude structurale de nos solides a mis en évidence l'existence de deux types d'hydroxydes mixtes cristallisés, α et β . Compte tenu de la constitution de la maille, le métamagnétisme de ces deux types de solide doit être différent. De plus, le comportement magnétique doit permettre de préciser la structure. Enfin l'étude magnétique présente un intérêt théorique car les propriétés des antiferromagnétiques feuilletés sont rarement en accord avec celles que prévoit la théorie classique (22).

Ces raisons nous ont amenés à entreprendre l'étude magnétique des différents solides. Elle comprend la mesure de l'aimantation en fonction du champ en-dessous de la température d'ordre et l'analyse thermomagnétique.

B. MESURE DE L'AIMANTATION.

La figure 5 reproduit les courbes d'aimantation mesurée à 4,2°K. L'examen de celles-ci fait ressortir deux types distincts. L'un pour les solides 7 et 8, qui ont un diagramme X similaire, l'autre relatif aux solides 3, 4, 5, 6 dont les diagrammes X font apparaître les raies de l'hydroxyde mixte du type α $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le solide 2, dont la phase riche en nickel n'est pas détectable par rayons X donne la même courbe magnétique que les solides

3, 4, 5 et 6. Sa structure est donc vraisemblablement voisine.

1°) SOLIDES α .

D'une façon générale, en augmentant le champ, l'aimantation croît, d'abord rapidement, puis se ralentit et présente un effet de saturation à partir de $H = 25$ KOe. Les valeurs des susceptibilités obtenues sont très élevées, anormales pour un antiferromagnétique. A titre de comparaison, pour un champ de 7 000 Oe, la susceptibilité d'un solide α est 12 fois plus grande que celle d'un solide β .

- Les points expérimentaux exprimant l'aimantation par gramme de nickel se groupent autour d'une courbe moyenne et on peut considérer qu'en première approximation l'approche des solides vers la saturation est identique.

- Les courbes sont toutes réversibles mais une faible rémanence est, toutefois, observée.

- D'autres mesures relatives aux solides 5 et 6 ont été effectuées en fixant le champ à 45 KOe et en abaissant la température de 4,2 à 1,4°K par pompage du bain cryogénique. On constate que les valeurs de l'aimantation mesurée sont pratiquement constantes. La valeur de l'aimantation à saturation σ_{∞} mesurée à 4,2°K s'obtient par extrapolation de la courbe σ en fonction de $1/H$ (figure 6). La valeur trouvée est de 254 u.e.m./ g_{Ni} , soit sensiblement 2,66 $\mu\beta$ valeur un peu inférieure à celle observée pour les ions Ni^{2+} et qui varie entre 2,8 et 3,2 $\mu\beta$.

2°) SOLIDES β .

a) $Ni(OH)_2$ pur (Solide 8).

En accord avec les résultats de MIYAMOTO (20) l'aimantation de l'hydroxyde β $Ni(OH)_2$ est proportionnelle au champ jusqu'à 20 KOe, puis elle croît plus rapidement jusqu'à 45 KOe (figure 7, courbe a).

La valeur de la susceptibilité molaire, évaluée dans le domaine où elle est indépendante du champ, est $\chi_M = 6,52 \times 10^{-2}$ u.e.m.cgs. Elle est supérieure à celle trouvée par MIYAMOTO soit 5×10^{-2} u.e.m.cgs. Ceci n'est pas étonnant si on tient compte du fait que l'hydroxyde préparé par notre méthode se présente sous forme d'une poudre finement divisée dont les grains sont de 150 à 300 Å de diamètre contre des feuillets de dimensions

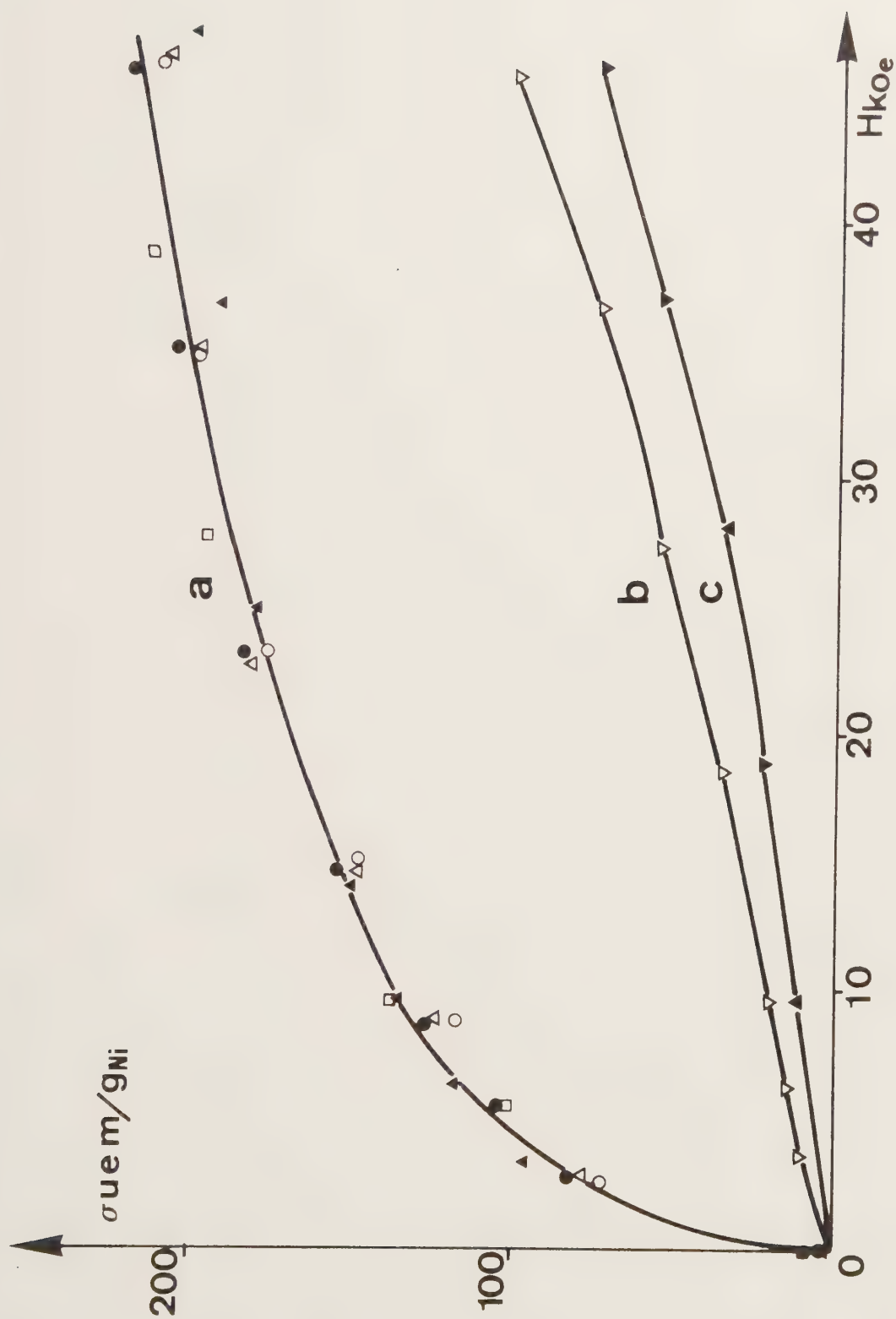


Figure 5 - Courbes d'aimantation, à 4,2°K, des solides α et β .

Courbe N° du solide

a 2 (o), 3 (Δ), 4 ($\square$), 5 ($\bullet$), 6 ($\blacktriangle$).

b 7 (∇).

c 8 ($\blacktriangledown$).

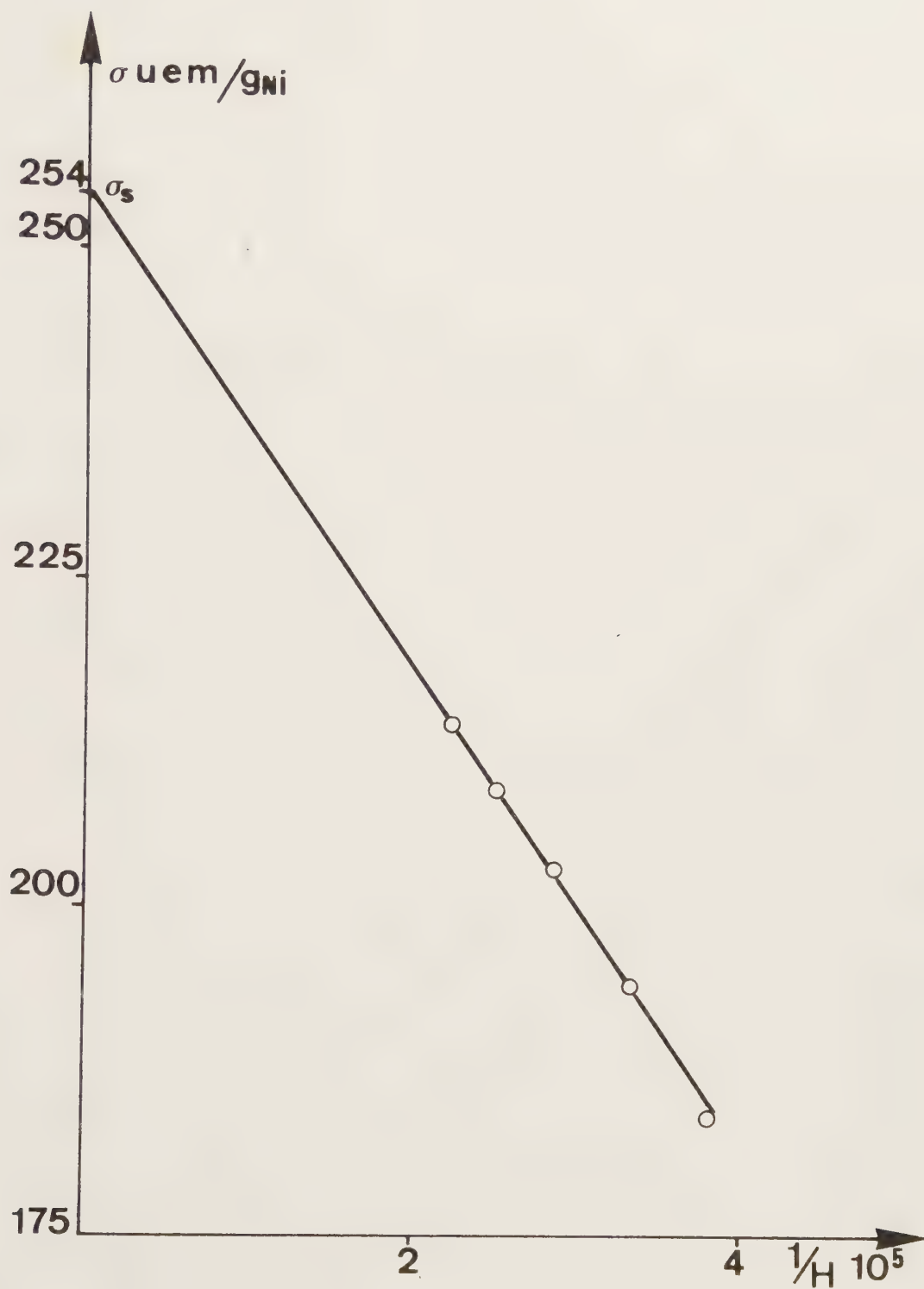


Figure 6 - Mesure, par extrapolation, de l'aimantation à saturation des solides α .

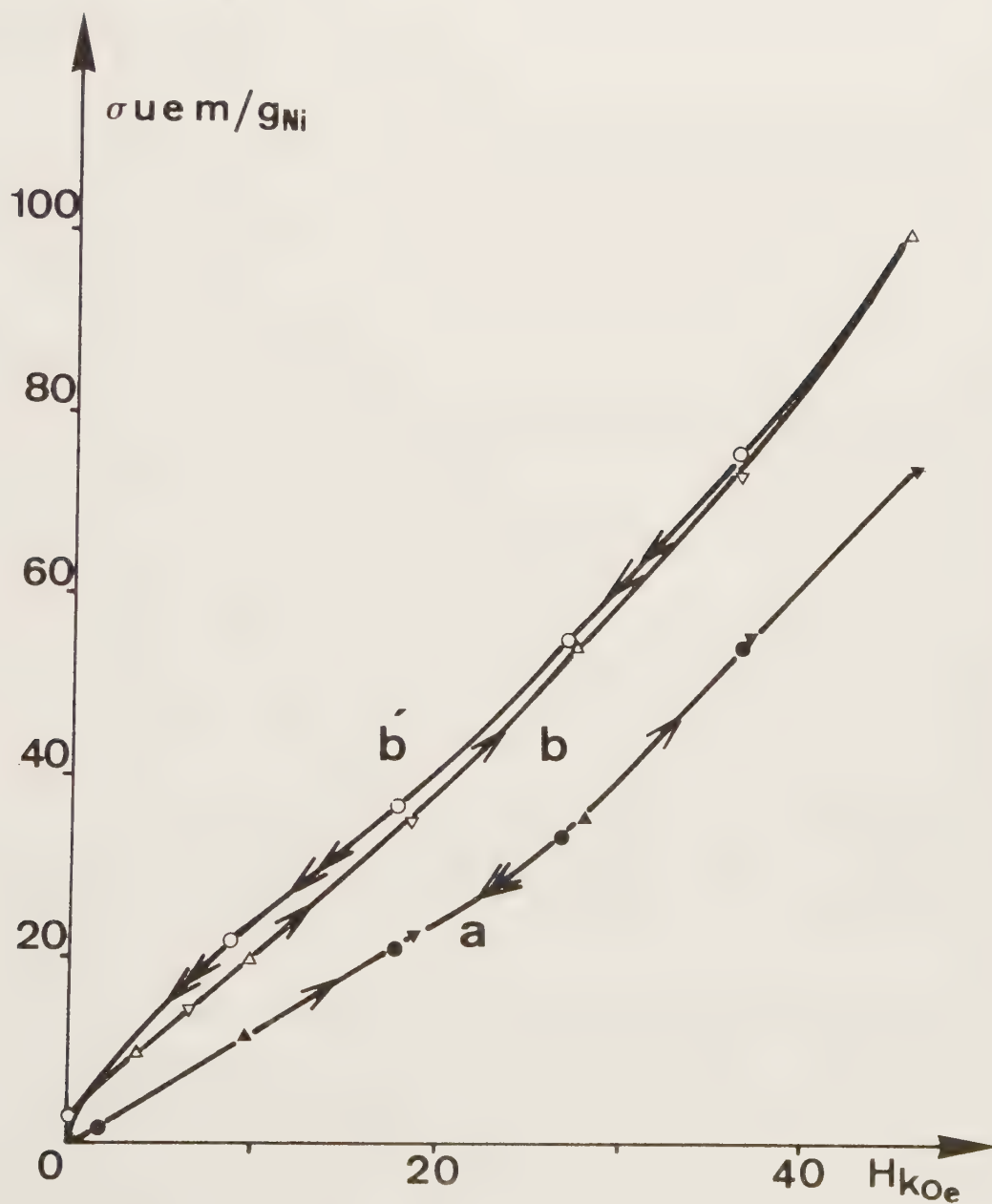


Figure 7 - Courbes d'aimantation à $4,2^\circ\text{K}$ des solides β (7 et 8).

a Solide 8 $H \uparrow$

$H \uparrow$ montée de champ

b Solide 7 $H \uparrow$

$H \downarrow$ descente de champ

b' Solide 7 $H \downarrow$

de l'ordre de 2 à 5 μ pour MIYAMOTO (20).

b) Solide 7.

La figure 7, courbe b, donne l'aimantation en fonction du champ du solide 7. Un léger écart à la linéarité apparaît pour les faibles valeurs du champ. A partir de 3 KOe, la courbe devient parallèle à celle de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Une faible hystérésis est observée ainsi qu'une aimantation rémanente de 3,04 u.e.m./ g_{Ni} .

C. ANALYSE THERMOMAGNETIQUE.

De même que les courbes d'aimantation précédemment décrites, celles traduisant les variations de la susceptibilité avec la température présentent deux allures distinctes suivant qu'il s'agit d'un solide du type α ou β (Figure 8).

1°) SOLIDE α .

Suivant la valeur du champ utilisé, deux types de courbe d'analyse thermomagnétique sont mis en évidence.

a) $H = 6\,900$ Oe.

- Pour un champ de 6 900 Oe l'allure des courbes observées figure 8 correspond à celle des ferromagnétiques. La susceptibilité décroît de plus en plus rapidement au début, puis lentement pour les températures supérieures.

- La transition ferromagnétique-paramagnétique est progressive, ce qui rend délicate la détermination exacte de la température d'ordre T_c , notamment dans le cas du solide 2. Nous considérons que T_c correspond au point d'inflexion.

- Le moment magnétique de l'ion Ni^{2+} dans le solide 6 est calculé à partir de la courbe portée sur la figure 9, traduisant les mesures de susceptibilité au-delà de la température d'ordre, c'est-à-dire dans la région paramagnétique. En effet, on peut observer que l'inverse de la susceptibilité molaire croît linéairement avec la température selon la loi $\chi_M (T-40) = 0,84$; on en déduit un moment magnétique de 2,6 $\mu\beta$. Cette valeur, voisine de celle obtenue à partir de l'aimantation à saturation, soit 2,66 $\mu\beta$, est inférieure aux moments magnétiques observés pour les sels de nickel (de 2,8 à 3,2 $\mu\beta$).

b) H = 228 Oe.

La figure 10 décrit les variations de la susceptibilité du solide 6 entre 4,2 et 40°K. A température élevée, la susceptibilité varie avec la température suivant une loi hyperbolique. Un maximum de susceptibilité est observé à 6,5°K. Aux températures inférieures la susceptibilité diminue, atteint un minimum à $T = 5,3^{\circ}\text{K}$ puis augmente de nouveau rapidement.

2°) SOLIDE β .

a) β Ni(OH)₂ (Solide 8).

La figure 11 montre que la susceptibilité de l'hydroxyde commence par croître à partir de 4,2°K, atteint un maximum à $T = 23,6^{\circ}\text{K}$ de 10×10^{-2} u.e.m., puis décroît constamment pour les températures supérieures.

b) Solide 7.

Dans la région d'ordre la variation observée de la susceptibilité est portée sur la figure 12, courbe a. En-dessous du point de Néel T_N visible à 18,2°K, la susceptibilité diminue, puis commence à croître. Un deuxième maximum moins prononcé que celui observé à T_N apparaît à $T = 8^{\circ}\text{K}$. En-dessous de 4,5°K, la valeur de la susceptibilité semble se stabiliser et l'extrapolation à 0°K donne pour $\chi_M(0) = 11,7 \times 10^{-2}$ u.e.m.

D. DISCUSSION.

1°) SOLIDE α .

Tous les résultats s'expliquent en admettant que les hydroxydes mixtes du type α possèdent des propriétés métamagnétiques marquées caractérisées par un champ seuil faible, probablement de l'ordre de 200 Oe. Des effets de grains fins sont également mis en évidence.

- Différences de forme des courbes $\chi = f(T)$ suivant H.

La présence d'un maximum de susceptibilité à $T = 6,5^{\circ}\text{K}$ visible sur la courbe de la figure 10 traduit l'existence, dans la région d'ordre, d'une phase antiferromagnétique rendue stable par la faiblesse du champ utilisé ($H = 228$ Oe). Mais la chute de susceptibilité observée entre 4,2 et 5,3°K montre qu'une fraction de solide a déjà subi le découplage des sous-réseaux antiferromagnétiques. Le champ seuil est donc inférieur à 228 Oe.

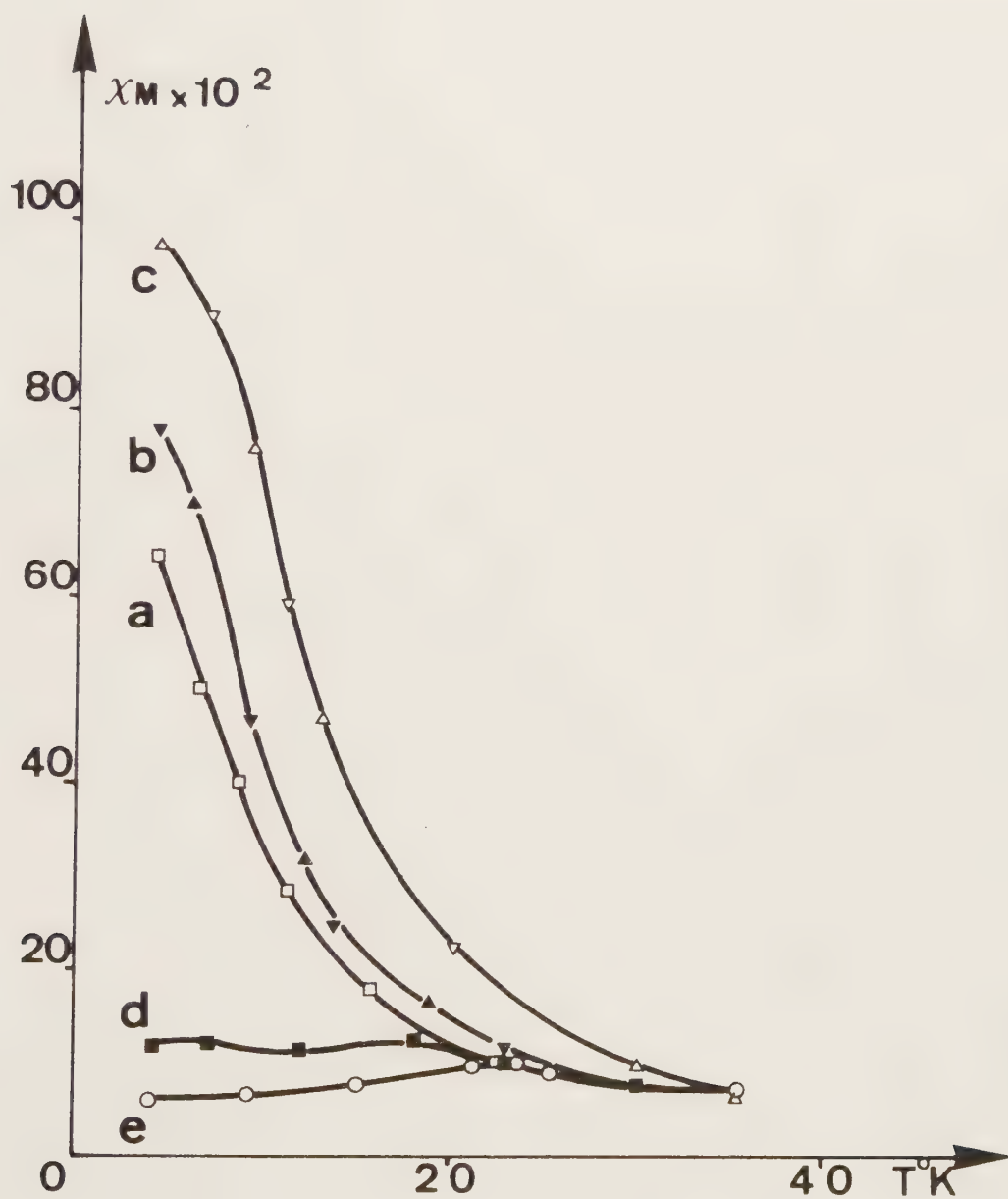


Figure 8 - Analyse thermomagnétique des solides α et β .

$H = 6\,900$ Oe.

Courbe N° du solide

a	2
b	3
c	6
d	7
e	8

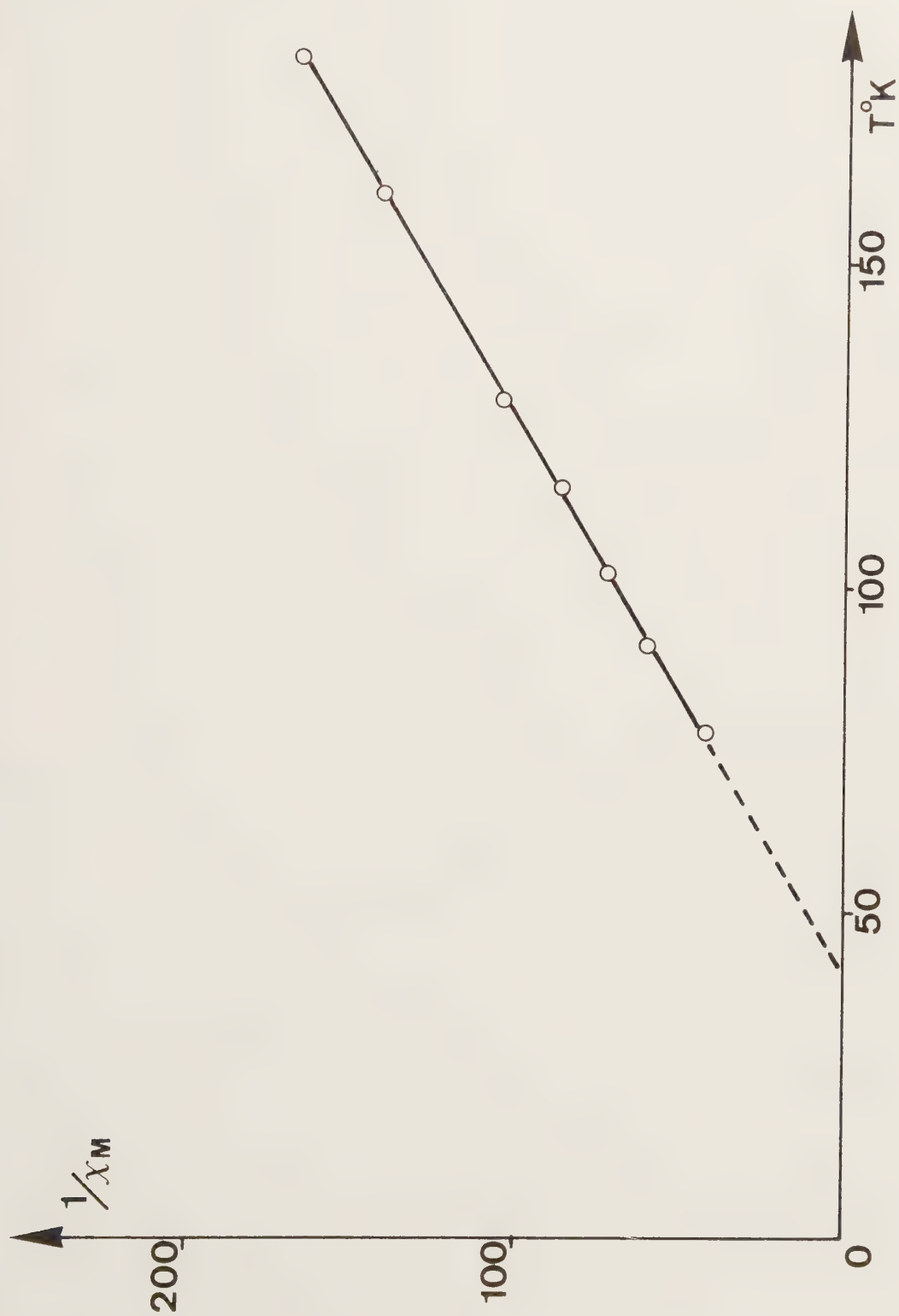


Figure 2 - Analyse thermomagnétique du solide 6 dans la région paramagnétique.

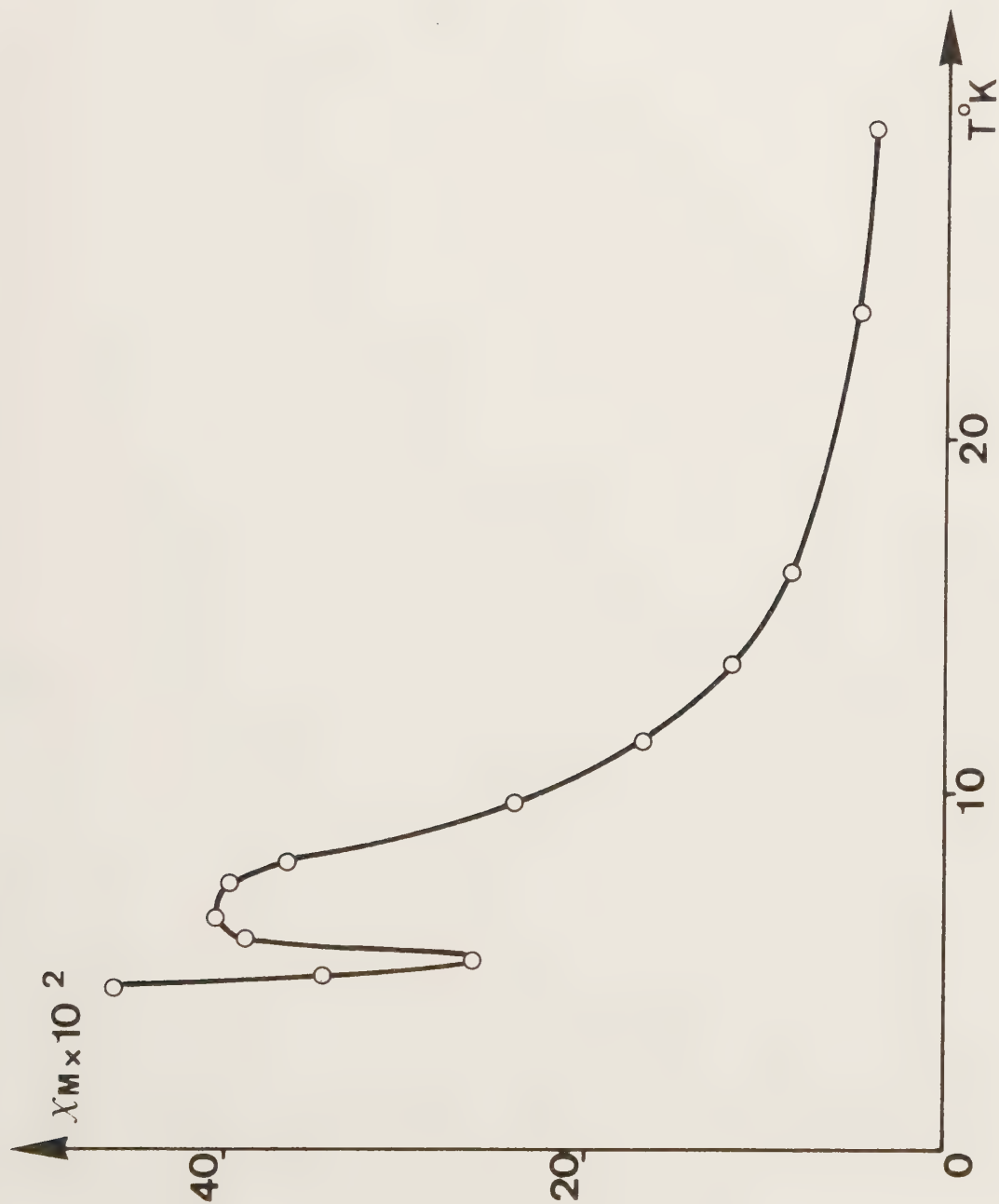


Figure 10 - Analyse thermomagnétique du solide 6.

$H = 228 \text{ Oe.}$

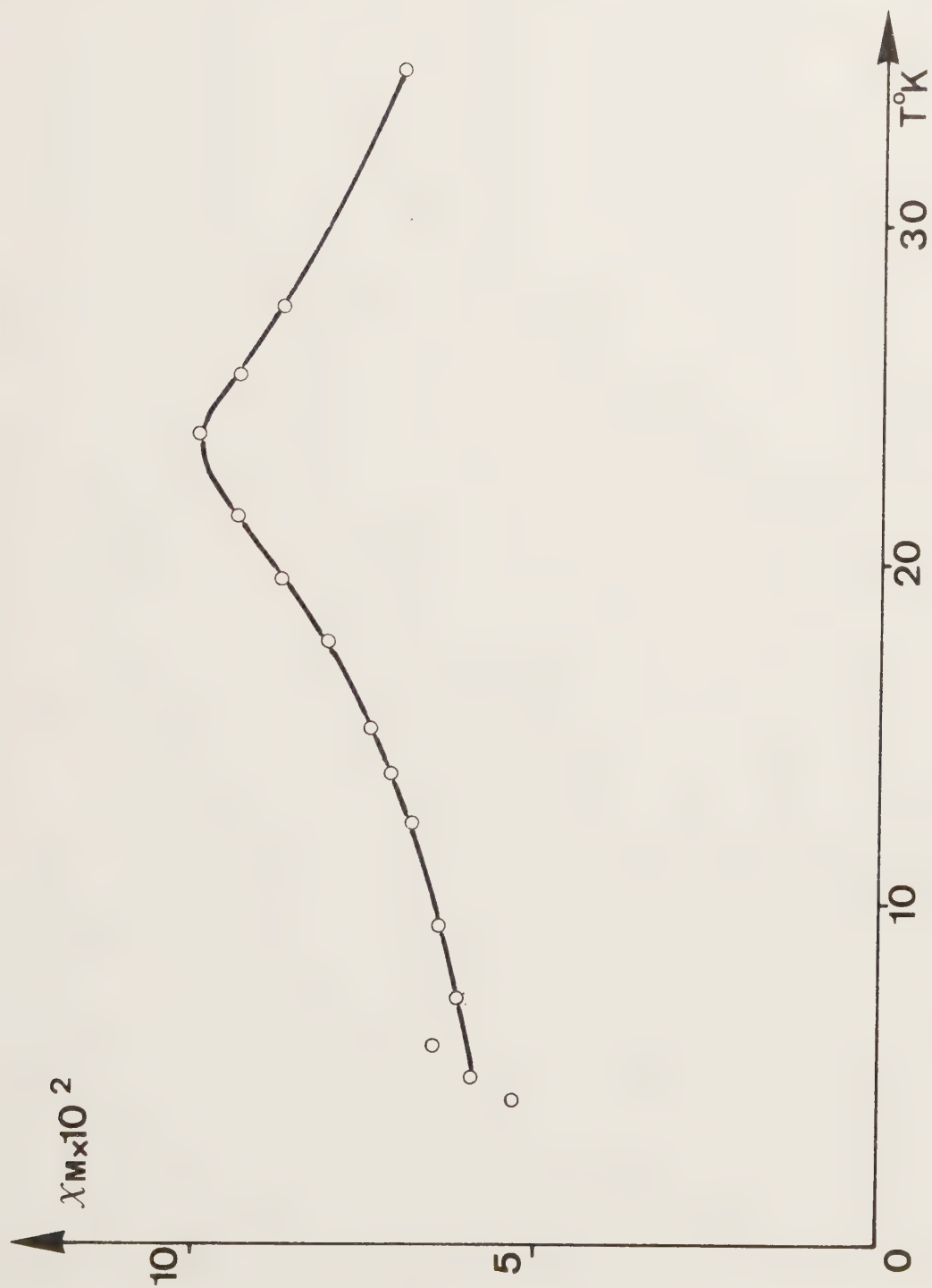


Figure 11 - Analyse thermomagnétique du solide 8.
 $H = 6\,900\text{ Oe.}$

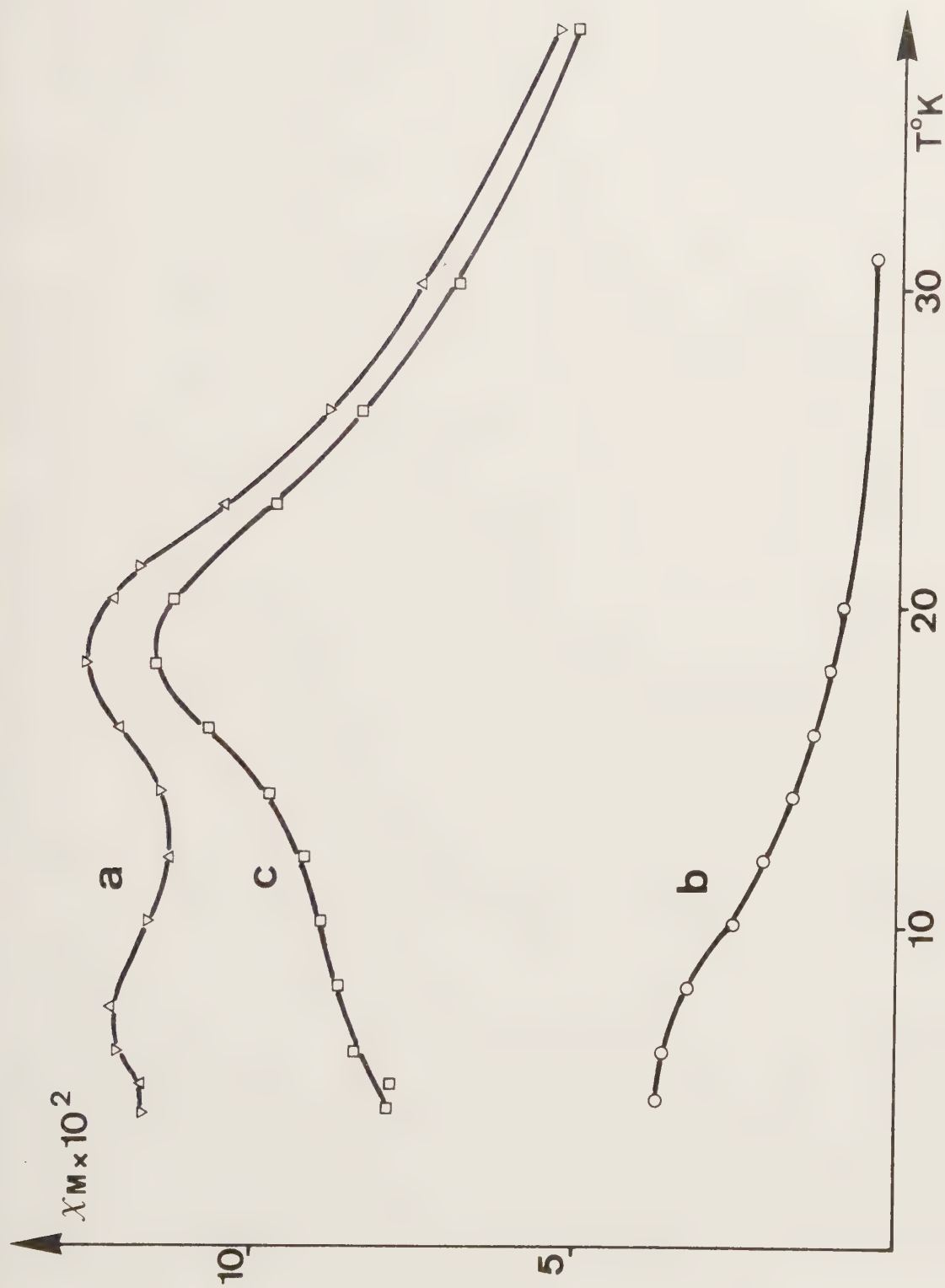


Figure 12 - a : Courbe d'analyse thermomagnétique du solide 7

b : Correction due à la présence d'un solide α .

c : c = a - b.

H = 6 900 Oe.

L'allure ferromagnétique des courbes de variations de susceptibilité obtenues avec un champ de 6 900 Oe est due au fait qu'on opère avec un champ nettement supérieur au champ seuil. Le découplage des sous réseaux devient important et le caractère ferromagnétique prédominant (Figure 8, courbes a, b, c).

- Faiblesse du champ seuil.

La faiblesse observée du champ seuil est une conséquence immédiate de la structure du solide α . En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment (page 2), celui-ci dérive de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par insertion des couches d'hydroxydes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entre les feuillets de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ imposant un écartement de l'axe c de 8 Å au lieu de 4,6 pour l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Il en résulte une diminution importante des interactions antiferromagnétiques entre les couches adjacentes. Le champ seuil, nécessaire pour découpler les deux sous-réseaux antiferromagnétiques, doit diminuer également, ce qui correspond aux faits observés.

- Courbes $\sigma = f(H)$.

L'étude radiocristallographique a mis en évidence l'existence d'une même phase cristallisée riche en nickel dans les solides 3, 4, 5, 6. L'obtention d'une seule courbe d'aimantation indique que cette phase est prédominante.

Il faut ajouter que le solide 2 dont la phase riche en nickel n'est pas détectable par rayons X donne également la même courbe d'aimantation ainsi qu'une courbe d'analyse thermomagnétique similaire (Figure 5, courbe a et Figure 8, courbe a). Il s'agit donc très probablement d'un solide α .

- Valeur de $\mu\beta$.

Le faible moment magnétique obtenu à partir de l'aimantation à saturation (2,66 $\mu\beta$) ainsi qu'à partir de la constante de Curie (2,6 $\mu\beta$) est attribuable aux variations de l'environnement de l'ion Ni^{2+} par suite de la substitution des ions zinc aux ions nickel avec possibilité éventuelle de liaisons covalentes entre les ions nickel d'une part et les ions zinc d'autre part. Une telle interprétation a déjà été avancée par RUBINSTEIN (23).

- Absence d'hystérésis.

L'absence d'hystérésis sur les courbes de la figure 5 s'explique par des effets de grains fins. Avec cette interprétation la faible rémanence observée indique la contribution des gros grains, formés de polydomaines.

- Courbes $\chi = f(T)$ ($H = 6\,900$ Oe).

Il a été établi, par diffraction des rayons X et par mesures d'aimantation que les solides 2, 3, 4, 5, 6 contiennent la même phase α . On en déduit que si les courbes d'analyse thermomagnétique sont différentes, alors que le champ est le même, c'est qu'il existe des effets de grains fins ferromagnétique (24). Les courbes de variation de la susceptibilité avec la température montrent une tendance difficile à la saturation surtout dans le cas des solides 2 et 3 dont les mesures de surfaces traduisent une dispersion importante.

- T_N des solides α et β .

La température de transition de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est de 23°K (figure 11). Celle du solide 6 de structure α est estimée à $6,5^\circ\text{K}$ (figure 10). Cette décroissance de la température de Néel est conforme aux prévisions de la théorie des ondes de spin (25).

En effet, des arguments basés sur cette théorie montrent que dans le cas d'une substance antiferromagnétique formée par une succession de feuillets faiblement liés, la température de Néel est donnée par la relation :

$$T_N = \alpha C \sqrt[3]{WW'^2}$$

où α est un coefficient voisin de l'unité.

C est la constante de Curie rapportée à un seul réseau.

$W = -W_{AB}$ est le coefficient de champ moléculaire agissant sur un atome du sous réseau A et provenant de l'ensemble des atomes du sous réseau B.

De même $W' = W_{AA} = W_{BB}$.

Par suite de l'insertion des couches d'hydroxydes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et éventuellement de l'eau de constitution provoquant la dilatation de l'axe c de la maille, les interactions antiferromagnétiques W décroissent. Par conséquent le point de Néel s'abaisse.

En d'autres termes, la diminution des interactions antiferromagnétiques accentue le caractère ferromagnétique bidimensionnel du solide. Or, selon la théorie des ondes de spin et les théories approchées du type BETHE-PEIRLS, un plan ferromagnétique ne peut être stable qu'au zéro absolu. Par conséquent, avec ce schéma, un ordre rendu stable par la faiblesse des interactions entre feuillets ne pourra apparaître qu'à très basse température (25). Il en résultera donc un abaissement du point de Néel, ce qui correspond bien aux faits observés.

2°) SOLIDES β .

a) β Ni(OH) $_2$. Solide 8.

Les propriétés magnétiques de l'hydroxyde β Ni(OH) $_2$ s'expliquent bien par le schéma donné par MIYAMOTO (20). Le cristal est formé d'un empilement de feuillets de Ni $^{2+}$ perpendiculaires à l'axe hexagonal c séparés par deux feuillets d'hydroxyles. Les ions métalliques sont porteurs de moments magnétiques parallèles à l'axe c. Ils sont couplés ferromagnétiquement avec les ions du même feuillet et antiferromagnétiquement avec les ions des feuillets métalliques adjacents.

b) Solide 7.

Le solide 7 présente un écart à la structure antiferromagnétique idéale indiqué par les faits expérimentaux suivants :

- écart à la linéarité de la courbe $\sigma = \sigma(H)$.
- existence de deux maximums de susceptibilité dans la région d'ordre (figure 12, courbe a).
- de plus un antiferromagnétique est caractérisé par une susceptibilité parallèle $\chi_{//}$ et une susceptibilité perpendiculaire $\chi_{\perp}$ correspondant respectivement aux orientations du champ magnétique parallèle et perpendiculaire à la direction de l'antiferromagnétisme.

On montre que $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ étant égales à la température de Néel, $\chi_{\perp}$ est constante en-dessous de T_N tandis que $\chi_{//}$ décroît de cette même valeur à zéro. La susceptibilité d'une poudre est une susceptibilité moyenne égale à $\chi_p = 1/3(\chi_{//} + 2 \chi_{\perp})$. Au point de Néel $\chi_p = \chi_N = \chi_{\perp}$; au zéro absolu $\chi_{p(0)} = 2/3 \chi_{\perp} = 2/3 \chi_N$ ce qui entraîne que $\chi_{(0)}/\chi_N = 2/3 = 0,66$.

Dans le cas du solide 7 ce rapport est égal à $\chi_{(0)}/\chi_N = 11,7/12,6 = 0,93$ (Chapitre III, paragraphe C), valeur nettement supérieure à la valeur idéale.

Tenant compte de ces observations, il est légitime de penser qu'à l'antiferromagnétisme du solide se superpose une autre phase magnétiquement différente. Deux hypothèses peuvent être formulées.

α . Un léger ferrimagnétisme ou super-antiferromagnétisme du solide.

En effet, conformément aux réflexions de Néel (26), il n'existe aucune raison bien déterminante pour que les deux sous-réseaux antiferromagnétiques contiennent exactement le même nombre d'atomes magnétiques. Le grain doit présenter un léger ferrimagnétisme. Le moment magnétique permanent est égal à la différence des aimantations spontanées des deux sous-

réseaux, différence relativement d'autant plus grande que le grain est plus petit. Il est parallèle à la direction de l'antiferromagnétisme. Ceci entraînera :

- des effets de saturation,
- des valeurs importantes de la susceptibilité en fonction de H dues à la superposition de l'aimantation superparamagnétique à l'aimantation antiferromagnétique,
- une modification de la courbe de variation thermique de la susceptibilité, notamment dans la région d'ordre. Ceci est dû au fait que les variations thermiques de la susceptibilité antiferromagnétique et de la susceptibilité superparamagnétique sont de sens opposés en-dessous de T_N ; la première diminue constamment, alors que la susceptibilité superparamagnétique croît de T_N jusqu'à la température de blocage.

β. La deuxième hypothèse tient compte de la possibilité de coexistence d'une faible fraction d'hydroxyde mixte de structure α avec la structure β prédominante. Or, même de faibles teneurs en solide α peuvent entraîner des modifications non négligeables des propriétés magnétiques macroscopiques du solide 7, étant donné les valeurs importantes de susceptibilité mesurées dans le cas d'un solide de structure α.

En effet (figure 5, courbe b) l'aimantation par gramme de nickel, entre 5 KOe et 20 KOe où la susceptibilité antiferromagnétique χ est constante, peut être donnée par la relation :

$$\sigma = c \sigma'_{(H)} + (1 - c) \chi H$$

où c est la concentration du solide α recherchée, exprimée par gramme du solide 7 et $\sigma'_{(H)}$ l'aimantation de la phase α, représentée par la courbe a. L'extrapolation de la courbe b donne $\sigma_{(H)} = 5$ u.e.m. On peut prendre pour $\sigma'_{(H)}$ une valeur moyenne pour H compris entre 5 et 20 KOe, soit sensiblement 130 uem d'où $c = 5/130 = 3,8 \%$.

La courbe c de la figure 12 représente la variation de $c\chi$ en fonction de la température, χ étant déterminée à partir de la courbe d'analyse thermomagnétique effectuée sur le solide 6 (figure 8, courbe c).

En tenant compte de la contribution magnétique de la fraction c éventuellement présente dans le solide 7, la courbe $\chi = f(T)$ désignée par a de la figure 12 se transforme en c portée sur la même figure.

L'examen de cette courbe c montre d'une façon nette la disparition du comportement singulier du solide dans la région d'ordre. Il fait réapparaître le caractère antiferromagnétique du solide. La susceptibilité molaire croît de la valeur 8 à 11,6 uem observée à $T = 18^\circ\text{K}$, puis diminue constamment.

Il faut noter, également, que la règle des 2/3, non vérifiée dans le cas de la courbe a, donne à partir des valeurs tirées de la courbe c $\chi_{(O)}/\chi_{(N)} = 0,69$. L'accord peut être considéré comme satisfaisant.

Cette hypothèse, en dépit de sa simplicité, rend parfaitement compte des résultats expérimentaux. A cause des accords quantitatifs obtenus, nous la préférons donc à l'hypothèse du super-antiferromagnétisme.

La présence d'une faible hystérésis visible sur les courbes b et b' de la figure 7 traduit le découplage partiel des deux sous réseaux antiferromagnétiques de l'hydroxyde β . En effet nous avons vérifié que la courbe de l'aimantation en fonction du champ du solide 7 est réversible jusqu'à 20 KOe.

L'abaissement du point de Néel observé par rapport à celui du solide 8 s'explique à partir de la même formule déjà citée :

$$T_N = \alpha C \sqrt[3]{WW'^2}$$

Dans le cas du solide 7, c'est W' , traduisant les interactions ferromagnétiques, qui diminue par suite de la substitution des ions zinc diamagnétiques aux ions nickel au sein des feuilletts de l'hydroxyde. Notons que cet abaissement de T_N est bien moindre que celui observé dans le cas du solide 6 de structure α ($6,5^\circ$ au lieu de 17°) et il nous paraît, de ce fait, hasardeux d'insister sur les implications théoriques de ce phénomène.

E. CONCLUSION.

L'étude des propriétés magnétiques confirme la différence de structure qui existe entre les solides α et β , mise en évidence par radiocristallographie. Elle nous a permis d'attribuer la structure α au solide 2 et de conclure à la présence en faible teneur de solide α dans le solide 7.

Les solides α possèdent des caractères métamagnétiques marqués avec un champ critique voisin de 200 Oe. Un effet de grains fins est également observé, particulièrement, sur les solides 2 et 3. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans le cas de l'hydroxyde turbostratique $\alpha \text{Ni(OH)}_2$ (9) et des talcs et antigorite de nickel (10).

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE NiO-ZnO

A. ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DES HYDROXYDES MIXTES.

1°) INTRODUCTION.

Les propriétés magnétiques des solides ont mis en évidence l'existence de différences nettes et caractéristiques entre les solides α et β . Il est intéressant de voir si ces différences de structure provoquent une variation de leur stabilité thermique. En même temps, l'étude par analyse thermique différentielle (A.T.D.) couplée avec l'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la formation de la solution solide de l'oxyde de zinc dans l'oxyde de nickel.

2°) ATD et ATG COUPLEES.

a) Observations expérimentales.

Les courbes d'ATD relatives aux différents échantillons sont reportées sur la figure 13. On observe trois effets endothermiques distincts aux températures T_1 , T_2 et T_3 reportées tableau VI ; x désigne toujours le pourcentage atomique en nickel $x/100 = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Zn})$. Le couplage ATD-ATG permet d'affirmer que les effets endothermiques observés correspondent à des déshydratations du solide. Les essais sont poursuivis jusqu'à 900° C.

- Pic T_1 .

Les diagrammes montrent une évolution du pic de décomposition de la phase riche en nickel T_1 , en fonction de la composition du solide de départ (Figure 14). Dans le domaine I la température de déshydratation de la phase riche en nickel croît avec x. Dans le domaine II correspondant à des concentrations intermédiaires, la position du pic est sensiblement constante. Enfin elle se déplace du côté des basses températures pour les concentrations supérieures.

- Pic T_2 .

Un pic endothermique T_2 est observé pour le solide 4 ; on le retrouve plus prononcé dans le diagramme du solide 5 (Figure 13).

- Pic T_3 .

Un pic T_3 s'observe pour tous les solides dans le même domaine de température. L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ seul présente un pic endothermique à $T = 134^\circ\text{C}$ (figure 13).

N° du solide	$T_3^\circ\text{C}$	$T_2^\circ\text{C}$	$T_1^\circ\text{C}$	
1	152	232	-	I
2	154,5	-	335,5	
3	156	-	343	
4	160	270	355,5	II
5	160	260	355	
6	160	-	355	
7	152	-	338	III
8	134	-	335,5	

Tableau VI

b) Discussion.

Rappelons que la formation de solution solide d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peut intervenir selon deux processus, soit par insertion des couches d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entre les feuillets de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avec dilatation de l'axe c, soit par substitution des ions zinc aux ions nickel au sein d'un même feuillet avec variation du paramètre a de la maille hexagonale de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

- Pic T_1 .

Dans le domaine III la teneur en hydroxyde de zinc étant insuffisante pour maintenir les feuillets à un écartement de $8 \text{ \AA}$, la solution solide doit se former essentiellement selon le 2ème processus et avoir la structure de $\beta \text{Ni}(\text{OH})_2$. La limite de substitution des ions zinc aux ions nickel est de 15 % d'après (4). Dans notre cas le pourcentage d'incorporation doit être inférieur puisque nous avons détecté, par traitement à la

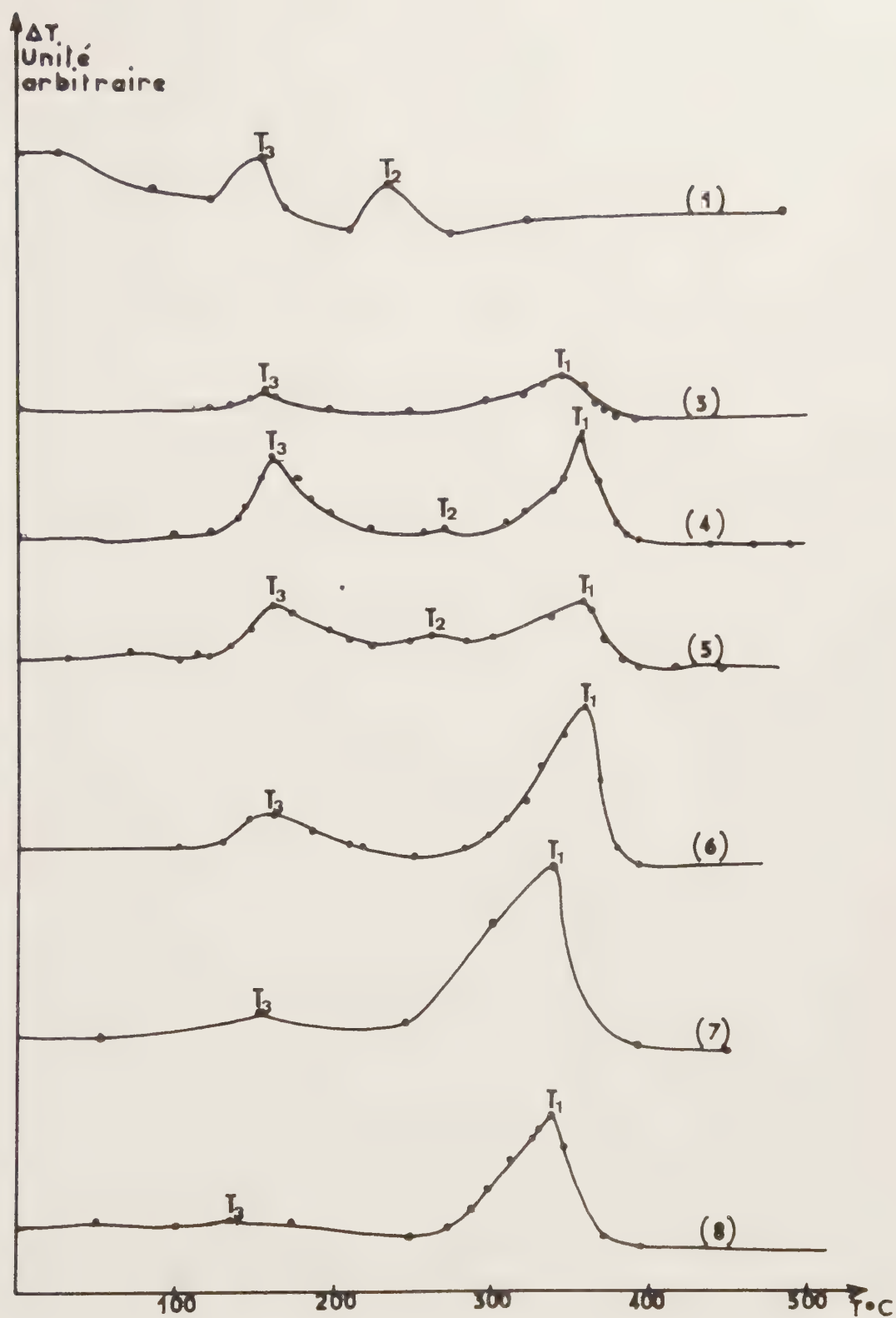


Figure 13 - Diagrammes A.T.D. des systèmes d'hydroxydes nickel-zinc.

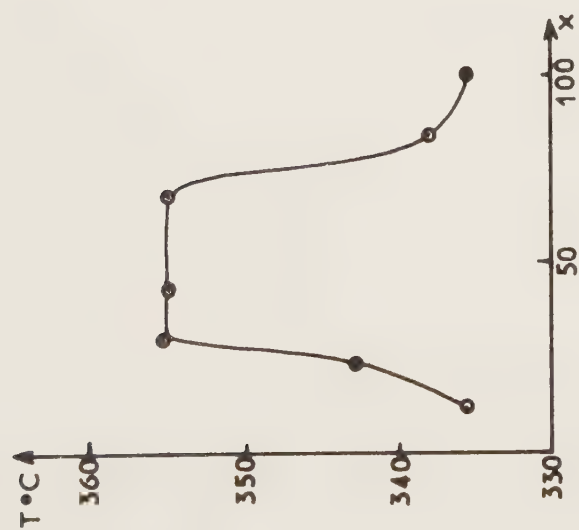


Figure 14 - Evolution du pic de décomposition de la phase riche en nickel en fonction de x.

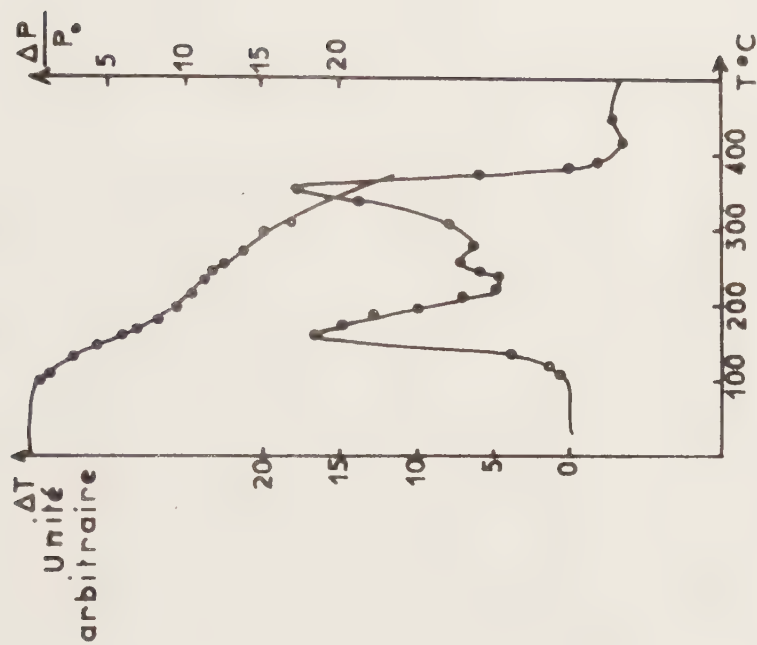


Figure 15 - Courbes A.T.D.-A.T.G. du solide 5.

soude, de l'hydroxyde Zn(OH)_2 sous forme libre. Les résultats magnétiques sont encore en faveur de la présence supplémentaire en très faible quantité d'un solide de structure α . Il n'est donc pas étonnant que le réseau de l'hydroxyde Ni(OH)_2 ne subisse que des variations minimales. Le solide 7 se décompose, en effet, à une température voisine de celle de l'hydroxyde pur.

Dans le domaine II c'est le premier mécanisme qui globalement doit se manifester. La cohésion des différentes couches est probablement renforcée par des liaisons hydrogène comme dans l'hydroxyde de turbostratique $\alpha \text{Ni(OH)}_2$ (11, 27) d'où une meilleure stabilité thermique. Dans cette hypothèse la déshydratation de l'hydroxyde Zn(OH)_2 et le départ d'eau en solution solide ne peuvent se faire sans destruction des couches d'hydroxyde de nickel. Celle-ci ne doit se manifester que par un seul pic endothermique, ce qui est expérimentalement vérifié.

Dans le domaine I, pour les fortes teneurs en zinc la distance c entre les couches devient, selon FEITKNECHT (4), variable.

Ceci doit expliquer que la phase riche en nickel soit devenue amorphe. Il en résulte un nombre croissant de défauts facilitant le départ d'eau et le processus de germination de l'oxyde NiO (28).

- Pic T_2 .

La figure 15 montre les courbes d'ATD-ATG relatives au solide 5. Le pic à 260°C correspond à un point d'inflexion sur la courbe d'ATG. On peut envisager l'existence dans les solides 4 et 5 de deux formes d'hydroxyde Zn(OH)_2 , l'une bien cristallisée, se déshydratant à 160°C , l'autre amorphe, retenant son eau jusqu'à 260°C . Signalons que l'hydroxyde Zn(OH)_2 utilisé par CHALY (8) se décompose à 230°C .

- Pic T_3 .

Il est attribué à l'hydroxyde de zinc cristallisé excédentaire dont la présence est mise en évidence par diffraction X. En effet, le solide 5 chauffé à 160°C pendant 16 heures, puis examiné par diffraction X, montre, à côté des raies fortes de l'hydroxyde mixte nickel-zinc, le diagramme de l'oxyde ZnO . Pour les solides 1 et 2 la même hypothèse ne peut être confirmée par diffraction X, du moins avec la méthode que nous avons employée puisque le diagramme initial présente déjà les raies de l'oxyde ZnO . L'effet endothermique T_3 observé sur le diagramme du solide 6 est plutôt attribuable au départ d'eau physisorbée. A titre de confirmation le solide 6 a été chauffé 20 h à 225°C sous vide. Dans ces conditions, l'hydroxyde libre Zn(OH)_2 éventuellement présent, devrait être correctement cristallisé

à cette température. En fait, seules apparaissent sur le diagramme X, les raies relatives à l'oxyde NiO déformé. Signalons que la température choisie est trop basse pour qu'une réaction solide-solide entre l'oxyde ZnO éventuellement présent et la phase riche en nickel puisse intervenir de façon appréciable.

Il est à noter que la formation de la solution solide n'a donné lieu à aucun accident sur la courbe d'ATD. Ceci peut être attribué à deux causes différentes.

- L'effet thermique correspondant à la formation de la solution solide est faible ou étalé sur un large domaine de température.

- La solution solide se forme immédiatement après la déshydratation des hydroxydes mixtes. La deuxième hypothèse est seule à retenir si on tient compte de la miscibilité des hydroxydes.

3°) ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES OXYDES FORMES.

L'analyse radiocristallographique des solides issus de la décomposition des échantillons 2, 3, 4, 5 montre la présence de deux phases oxyde de zinc et oxyde de nickel. Le réseau de l'oxyde NiO est dilaté, vraisemblablement par suite de la formation d'une solution solide par substitution aux ions Ni^{2+} d'ion Zn^{2+} de rayon ionique supérieur. L'examen du diagramme X du solide 6 révèle une atténuation des raies de l'oxyde ZnO, preuve que l'oxyde ZnO est passé, en forte proportion, en solution solide dans le réseau de l'oxyde NiO.

4°) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Des essais complémentaires d'ATG avec une balance plus sensible et une montée de température plus lente ont été nécessaires pour déterminer plus exactement les pertes de poids aux différentes températures.

Les courbes de la figure 16 donnent les résultats obtenus. En admettant qu'à partir de 180°C le départ d'eau physisorbée et la déshydratation de l'hydroxyde $Zn(OH)_2$ ne participent plus de façon appréciable aux pertes de poids ultérieures, on peut calculer les pertes de poids théoriques AP_{th} et les comparer aux pertes de poids observées AP_e relatives à la phase riche en nickel. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

Le chauffage des solides est effectué en montée linéaire de température (2°/mn) jusqu'à 500°C.

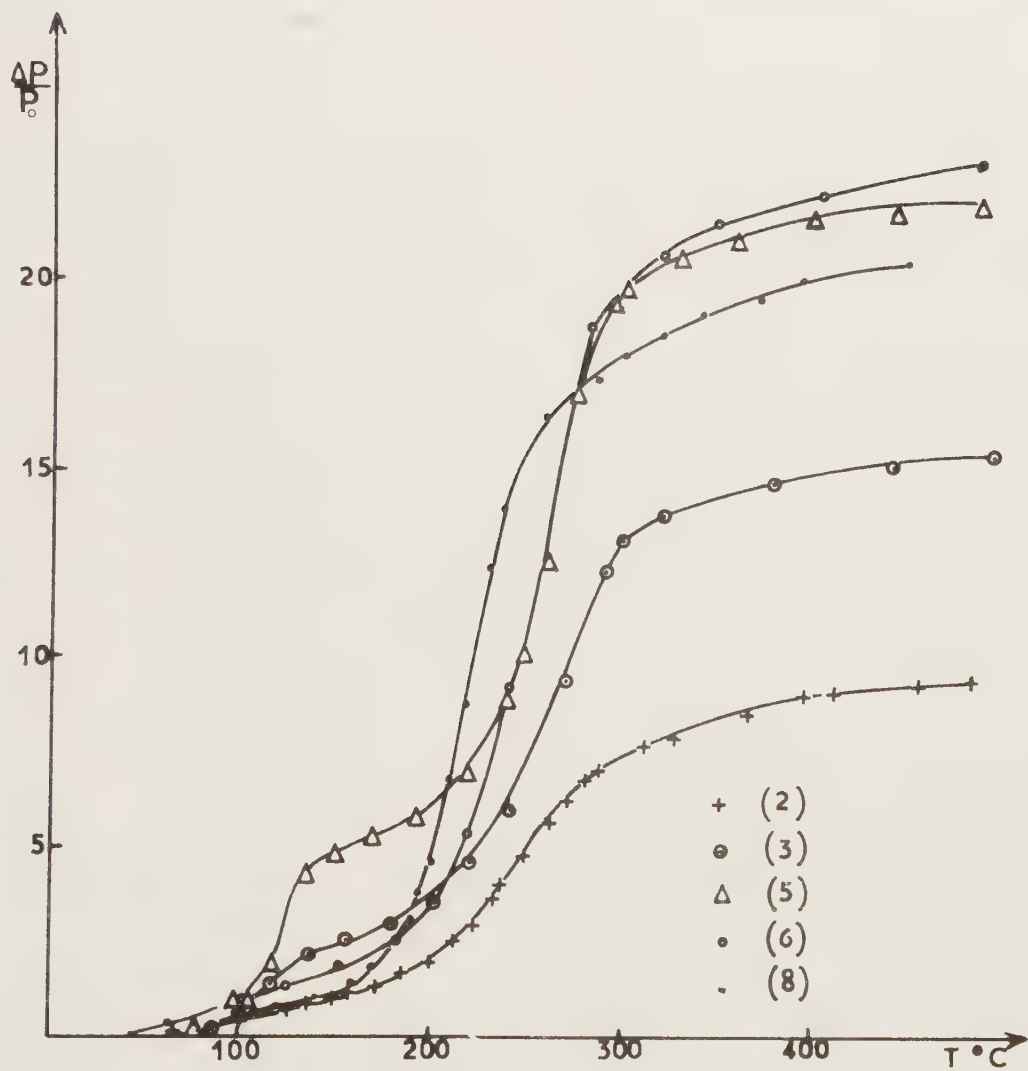


Figure 16 - A.T.G. des systèmes d'hydroxydes nickel-zinc.

Ni	2	3	5	6	8
$\frac{\Delta P_e}{P_o}$	8	11,5	16,4	21	18,2
$\frac{\Delta P_{th}}{P_o}$	2,6	4,5	7,25	11,3	18

Tableau VII

Il en ressort que ΔP_e et ΔP_{th} , sensiblement égaux pour le solide 8 de structure β $Ni(OH)_2$, diffèrent notablement quand on considère les hydroxydes 2, 3, 5, 6 de structure α . La présence en solution solide dans la phase riche en nickel d'importantes quantités d'eau de constitution est donc confirmée.

Notons que la position des points d'inflexion des courbes relatives à la décomposition de la phase riche en nickel montre pour les solides α une stabilité supérieure à celle du β .

L'analyse radiocristallographique des oxydes issus de la décomposition fait apparaître deux phases, sauf dans le solide 6 qui donne un diagramme où apparaissent uniquement les raies de l'oxyde déformé.

5°) CONCLUSION.

La stabilité thermique des solides α et β est en rapport avec la structure des solides. Une interprétation des phénomènes observés a été avancée en se basant sur les conceptions de FEITKNECHT (4).

Les diagrammes d'ATD-ATG ont permis d'envisager que la solution solide puisse se former par simple déshydratation du solide. Il reste à vérifier qu'à une température fixe, correspondant au début de la décomposition de la phase riche en nickel, on peut obtenir, effectivement, la solution solide pure.

B. ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE NiO-ZnO.

1°) INTRODUCTION.

Depuis les travaux de RIGAMONTI (29), KEDESZY et DRUKALSKY (30), on sait que, par chauffage des oxydes NiO et ZnO, il se forme une solution

solide. "L'oxyde NiO conserve sa structure cubique, alors que la forme hexagonale de l'oxyde ZnO disparaît". Aucune indication ne faisant soupçonner la formation d'un nouveau composé ou même d'une surstructure, les auteurs ont admis qu'il se forme une solution solide du type substitutionnel par remplacement au hasard des ions Ni^{2+} par des ions Zn^{2+} . La formation d'une telle solution solide peut être représentée par la formule :



c étant le taux d'incorporation de l'oxyde ZnO.

La limite de solubilité est estimée atteinte pour $c = 0,4$. Compte tenu du fait que l'incorporation de l'oxyde ZnO peut avoir lieu par diffusion des ions zinc à l'intérieur du réseau de l'oxyde NiO (30) il est logique de chercher si la solubilité mutuelle des hydroxydes de départ ne facilite pas la formation de cette solution solide à basse température.

2°) MODE D'OBTENTION DES OXYDES NiO-ZnO.

Nous avons finalement isolé deux hydroxydes mixtes. Le premier est le solide 6 dont la microscopie, l'analyse radiocristallographique, les chauffages réalisés à différentes températures montrent le caractère monophasé. Le deuxième est le solide 7 qui, une fois débarrassé de l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ excédentaire par traitement à la soude, présente une pureté convenable. (Sa teneur en solide α est en effet de l'ordre de 4 % seulement). Les solides 6 et 7, après désorption pendant 12 heures sous une pression limite de 10^{-5} torr sont décomposés à 225°C pendant 24 heures. Les mesures d'aires spécifiques, par gravimétrie, sont effectuées "in situ" sur les solides déshydratés désignés par 6' et 7'. Les résultats sont donnés dans le tableau VII

N° des solides	6'	7'
S m ² /g	157	163

Tableau VIII

3°) ETUDE DES OXYDES NiO-ZnO.

a) Analyse radiocristallographique.

Les diagrammes X des oxydes 6' et 7' issus de la décomposition des solides 6 et 7 montrent uniquement les raies de l'oxyde NiO déformé.

b) Propriétés magnétiques.

α) Mesures de l'aimantation.

Les mesures de susceptibilité des solides entre 77°K et 300°K ont été réalisées à la balance McBain pour des champs de 2 500 à 6 200 Oe.

Les valeurs de χ en fonction de H pour les deux solides sont portées dans le tableau IX.

	2700	3320	4000	4600	5200	5770	6200
$10^6 \times \chi_{\text{Ni}}$ solide 6'	314	385	382	385	385	385	379
$10^6 \times \chi_{\text{Ni}}$ solide 7'		540	550	525	520	525	500

Tableau IX

La valeur de χ est indépendante du champ à la précision des mesures près. Les solides sont donc exempts de nickel ferromagnétique.

β) Analyse thermomagnétique.

Les courbes de variation de susceptibilité des solides 6' et 7' en fonction de la température entre 77°K et 300°K sont portées sur la figure 17.

Pour le solide 6', lorsque la température s'élève à partir de 77°K, la susceptibilité diminue rapidement, puis lentement à partir de 160°K.

Les variations de susceptibilité relatives au solide 7' sont similaires ; cependant la branche asymptotique est déportée vers la région des hautes températures.

γ) Discussion.

L'oxyde NiO a une structure antiferromagnétique avec $T_N = 523^\circ\text{K}$ (33). La substitution des ions Zn^{2+} aux ions Ni^{2+} a pour effet d'abaisser le point de Néel. Des travaux récents (31) montrent que cet abaissement est proportionnel à la variation du paramètre de la maille de l'oxyde NiO. Ces résultats sont reproduits sur la figure 18. Dans le cas de nos solides une incorporation totale du zinc dans le réseau de l'oxyde NiO doit aboutir à des températures de Néel de l'ordre de $T = 340$ et $T = 480^\circ\text{K}$ respectivement pour les solides 6' et 7'.

Or l'examen de la figure 17 montre que les solides en question ne présentent apparemment pas de point de Néel. On peut penser qu'à l'antiferromagnétisme de l'oxyde se superpose un effet de grains fins. En effet, on sait depuis l'interprétation de Néel du comportement magnétique de l'oxyde NiO finement divisé observé par RICHARDSON et MILLIGAN (33) d'une part, de COHEN et Coll. d'autre part (34), qu'il peut s'agir d'un phénomène de superparamagnétisme dont l'origine est l'imparfaite compensation des deux sous-réseaux.

Les surfaces élevées obtenues pour nos solides 6' et 7' sont en faveur d'une telle hypothèse. Le comportement magnétique de nos solides rappelle donc tout à fait celui observé par El Shobaky et coll. (35) pour l'oxyde NiO de grande surface, préparé à basse température, à partir de son hydroxyde.

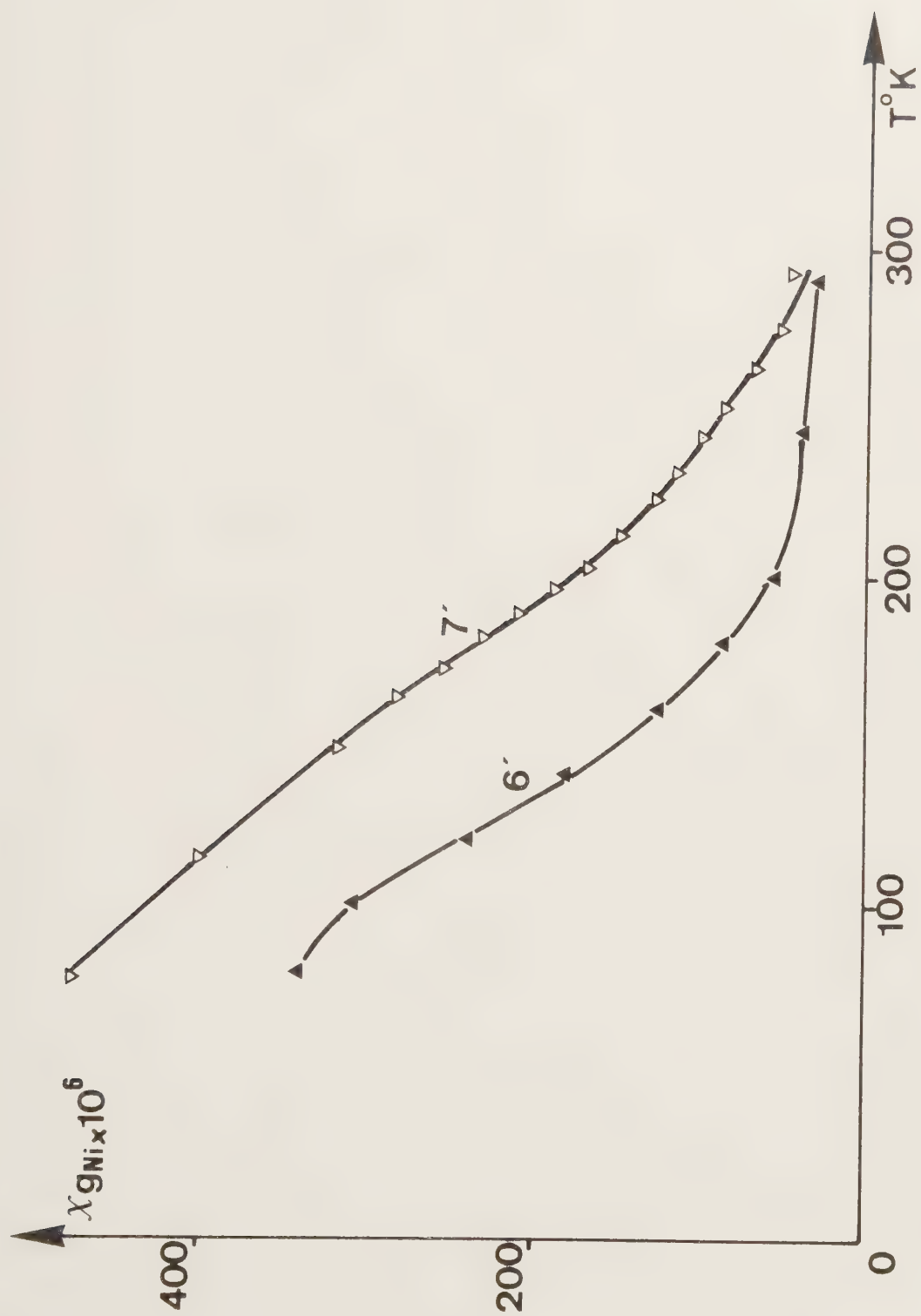


Figure 17 - Analyse thermomagnétique des solides 6' et 7'

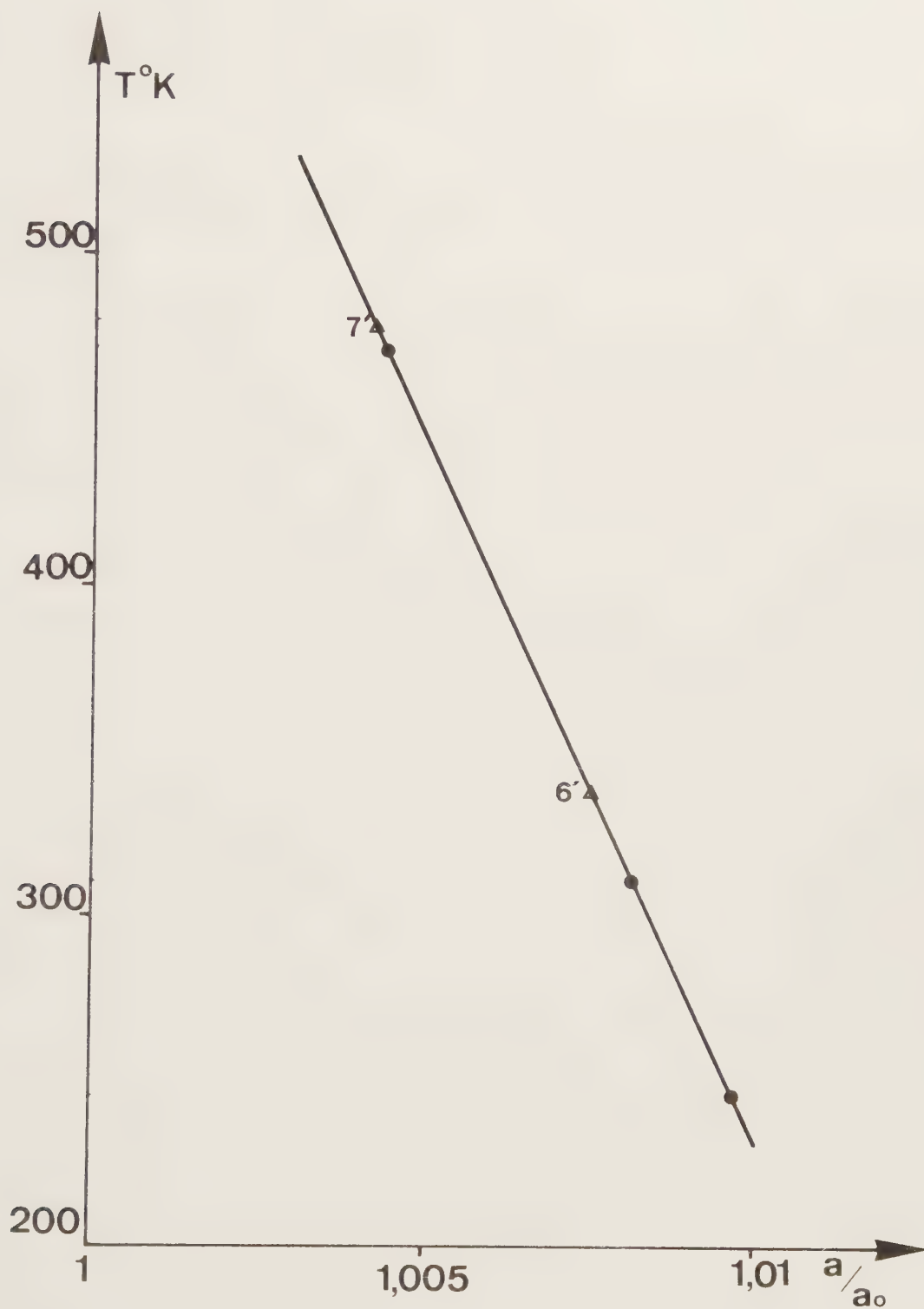


Figure 18 - Evolution du point de Néel en fonction de la variation relative du paramètre a de la maille de l'oxyde NiO.

CONCLUSIONS GENERALES

Par coprécipitation des hydroxydes de nickel et de zinc à partir de leurs complexes amminés, huit solides de compositions différentes ont été préparés.

Nous avons montré, par extraction à la soude, radiocristallographie, microscopie électronique, étude des propriétés magnétiques à basse température et de la stabilité thermique de ces solides que, suivant la teneur en zinc incorporé dans le réseau de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$, deux types d'hydroxydes mixtes peuvent être mis en évidence.

- Un type β , pour les faibles teneurs en zinc, qui présente le même aspect microscopique, la même structure et une stabilité thermique voisine de celle de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$, également antiferromagnétique en-dessous de 18°K. Il en diffère par la valeur légèrement supérieure du paramètre a de la maille hexagonale, due à la substitution des ions Zn^{2+} aux ions Ni^{2+} , et par un faible abaissement du point de Néel.

- Un type α , pour des concentrations en zinc intermédiaires. Les solides α ont tous la même structure. La maille est hexagonale comme celle du solide β , mais l'écartement suivant l'axe c est plus important par suite de l'insertion des couches d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entre les feuillets de l'hydroxyde β $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Ils présentent à 4,2°K un caractère essentiellement antiferromagnétique pour les champs inférieurs à 228 Oe et ferromagnétique pour des champs plus élevés. Ces propriétés sont caractéristiques du métamagnétisme. De plus un abaissement important du point de Néel est observé. Des effets de grains fins ont été mis en évidence à plusieurs reprises.

L'analyse radiocristallographique et la stabilité thermique nous amènent à distinguer deux catégories différentes de solide α .

Les solides 3, 4, 5, 6 ont un diagramme X identique, faisant apparaître les raies de l'hydroxyde mixte décrit par FEITKNECHT (4) et une stabilité thermique supérieure à celle des solides β .

Le solide 2, dont la structure est déterminée essentiellement par ses propriétés magnétiques, présente un écartement variable entre les cou-

ches et une grande dispersion. Il se déshydrate plus facilement que les solides α de la première catégorie.

Nous avons finalement montré que la miscibilité des hydroxydes de zinc et de nickel permet l'obtention de la solution solide NiO-ZnO à une température remarquablement basse et conduit à des solides de grandes surfaces spécifiques.

Il serait intéressant par la suite d'étudier la réduction de ces oxydes mixtes et les propriétés du système Ni-ZnO et de l'alliage Ni-Zn, éventuellement obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.M. RUBINSTEIN, A.V. SAGALOVICH, A.L. KLYACHKO-GURVICH, A.A. SLINKIN, G.A. ASHAVSKAYA, I.V. MEL'NIKOVA - Bull. Acad. Sci., USSR (Chemical Series) 1967, 8, 1639.
- (2) A.A. SLINKIN, A.V. SAGALOVICH, A.M. RUBINSTEIN - Kinetika i Kataliz, 1968 9, 947.
- (3) G. NATTA, L. PASSERINI - Gazz. Chem. ital., 1928, 58, 597.
- (4) W. FEITKNECHT - Helv. Chim. Acta., 1935, 18, 1369.
- (5) W. FEITKNECHT - Helv. Chim. Acta., 1938, 21, 766.
- (6) W. FEITKNECHT - Kolloid. Z., 1940, 92, 257.
- (7) W. FEITKNECHT - Kolloid. Z., 1940, 93, 66.
- (8) V.P. CHALY, O.I. CHOR, S.P. ROJENKO - Ukrain. Khim. Zhur., 1961, 27, 8.
- (9) S. LE BIHAN, J. GUENOT et M. FIGLARZ - C.R. Acad. Sci., 1970, 270, Série C, 2131.
- (10) G.A. MARTIN et J.A. DALMON - C.R. Acad. Sci., 1971, 272, série B, 304.
- (11) M. FIGLARZ et S. LE BIHAN - C.R. Acad. Sci., 1971, 272, série C, 580.
- (12) H. BODE, K. DEHMELT et J. WITTE - Electrochim. Acta., 1966, 11, 1079.
- (13) M. DERROUGH, R. BARDET, P. TURLIET et Y. TRAMBOUZE - Les solides finement divisés. Direction de la Documentation Française, Paris, 1969, 47.
- (14) R. PAUTHENET - Ann. Physique, 1952, 7, 710.
- (15) G.A. MARTIN, J.A. DALMON, R. DUTARTRE, P. TURLIET et J.C. VOLTA - J. Chim. Phys., 1972, 2, 277.
- (16) G.B. YNTEMA - Phys. Rev., 1953, 91, 1388.
- (17) R. SPITZ et P. TURLIET - J. Chim. Phys., 1969, 66, 1256.
- (18) J. AIGUEPERSE - Thèse Lyon, 1961.
- (19) VON LAUE - Zeits. für Krist., 1932, 82, 127.
- (20) H. MIYAMOTO - Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1966, 44, 420.
- (21) T. TAKADA, Y. BANDO, M. KIYAMA et MIYAMOTO - J. Phys. Japan, 1966, 21, 2726.
- (22) A. HERPIN - J. Phys., 1971, 32, C 1-10.
- (23) A.M. RUBINSTEIN, A.A. SLINKIN, E.A. FEDOROVSKAYA, D.P. SHASHKIN, A.L. KLYACHKO-CURVICH, A.V. SAGALOVICH et I.V. MEL'NIKOVA - Kinetika i Kataliz 1968, 9, 87.

- (24) P.W. SELWOOD - "Magnetochemistry" p.389.
- (25) A. HERPIN - "Théorie du magnétisme" p.471-482.
- (26) L. NEEL - C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 4075.
- (27) W. DENNSTEDDT et W. LOSER - Electrochim. Acta., 1971, 16, 429.
- (28) F. VINCENT et M. FIGLARZ - "Reactivity of Solids", 6th. International Symposium. New York, U.S.A., 1968, p.181.
- (29) R. RIGAMONTI - Gazz. Chem. Ital., 1946, 76, 474.
- (30) H. KEDESZY et A. DRUKALSKY - J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 594.
- (31) P. TURLIER et P. GALLEZOT - A paraître.
- (32) H.P. ROOKSBY - Acta. Cryst., 1948, I, 266.
- (33) J.T. RICHARDSON, W.O. MILLIGAN - Phys. Rev., 1956, 102, 1289.
- (34) J. COHEN, K.M. CREER, R. PAUTHENET, K. SRIVASTAVA - J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17 B1, 685.
- (35) G. EL SHOBAKY, P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER, Y. TRAMBOUZE et P. TURLIER - J. Chim. Phys., 1967, 64, 310.

Vu.

Les membres du jury :

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 3 juillet 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN

